

**Zum Übergangszustand
der Diels-Alder Reaktionen
 α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Richard Kindermann

aus Bochum

Bochum 1989



**Zum Übergangszustand
der Diels-Alder Reaktionen
 α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Richard Kindermann

aus Bochum

Bochum 1989

Zum Übergangszustand
der Diels-Alder Reaktionen
 α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Universität Bochum

Referent:

Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent:

Prof. W. Kirmse

Tag der Disputation:

1. Februar 1989

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1985 bis August 1988 am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W.R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit und für die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Für Isi

Meinen Eltern in Dankbarkeit

*" Glaube ist das Einverständnis, die Unvereingommenheit
aufzugeben! Das Einverständnis, nichts mehr zu lernen. "*

Philip Wylie in " The Disappearance "

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
1.1 Diels-Alder Reaktion	1
1.2 Optische Induktion	4
1.3 Stand der Erkenntnis	4
1.4 Masamune-Systeme	9
1.5 Das gewählte Modell	15
<u>2. Synthesen</u>	18
2.1 Synthese des 1,3-Dimethylcyclopentadiens <u>3</u>	18
2.2 Synthese der Dimethylnorbornensäuremethylester <u>11-14</u>	20
2.3 Synthese des 4-Hydroxy-penten-3-ons <u>1</u>	25
2.4 Diels-Alder Reaktion von <u>1</u> und <u>3</u>	30
2.5 Synthese des 4-Hydroxypenten-3-on-tetrahydropyranyl-ethers <u>35</u>	32
2.6 Diels-Alder Reaktion zwischen Vinylketon <u>38</u> und 1,3-Dimethylcyclopentadien <u>3</u>	35
2.7 Etherspaltung des Tetrahydropyranylether-Gemischs <u>39</u>	36
2.8 Versuche zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des Diels-Alder Addukts <u>32</u>	38
<u>3. Optische Induktion aus experimentellen Daten</u>	55
<u>4. Kraftfeld-Rechnungen</u>	58
4.1 Grundzustände	59
4.2 Übergangszustände	62
4.3 Diskussion der Kraftfeld-Rechnungen	73
<u>5. Zusammenfassung</u>	80

	Seite
6. <u>Experimenteller Teil</u>	81
6.1 Geräte und Betriebsbedingungen	81
6.2 Versuchsbeschreibungen	85
6.2.1 Dimethylcyclopentadiene	85
6.2.2 3-Methylcyclopent-2-en-1-on <u>7</u>	85
6.2.3 1,3-Dimethylcyclopentadien <u>3</u>	87
6.2.4 Dimethylnorbornensäuremethylester <u>11</u> - <u>14</u>	88
6.2.5 <i>Exo-endo</i> -Isomerisierung von <u>11</u> und <u>12</u>	92
6.2.6 (S)-Milchsäure- <i>t</i> -butyldiphenylsilylether <u>26a</u>	93
6.2.7 (S)-Penten-3-on-4- <i>t</i> -butyldiphenylsilylether <u>28</u>	96
6.2.8 (S)-4-Hydroxypent-1-en-3-on <u>1</u>	98
6.2.9 Diels-Alder Reaktion von <u>1</u> mit <u>3</u> + <u>9</u>	99
6.2.10 (S)-Milchsäuremethylester <u>29</u>	102
6.2.11 (S)-Milchsäuremethylester- <i>t</i> - butyldiphenylsilylether <u>30</u>	103
6.2.12 Verseifung des Methylesters <u>30</u>	104
6.2.13 (S)-Milchsäuremethylester-tetrahydropyranylether <u>36</u>	104
6.2.14 Lithiumsalz des (S)-Milchsäuretetrahydro- pyranylethers <u>37</u>	105
6.2.15 4-Hydroxypenten-3-on-tetrahydropyranylether <u>38</u>	106
6.2.16 Diels-Alder Reaktion von <u>38</u> mit <u>3</u> + <u>9</u>	107
6.2.17 Spaltung der Tetrahydropyranylether <u>39</u>	107
6.2.18 1,5-Dimethylnorbornensäure <u>40ab</u>	108
6.2.19 1,5-Dimethylnorbornensäure-(S)- methylbenzylamide <u>43</u> und <u>44</u>	110
6.2.20 Versuche zur Direktsynthese von <u>43</u> und <u>44</u> aus der Säure <u>40ab</u> und dem Amin <u>42</u>	111
6.2.21 Sulfinssäuremethylesterchlorid <u>46</u>	112
6.2.22 Versuch der Synthese des Methylbenzylamin- thionamidsäuremethylesters <u>47</u>	113
6.2.23 N-Isopropyl-methylbenzylamin <u>48</u>	113
6.2.24 N-Isopropyl-methylbenzylamin- thionamidsäuremethylester <u>49</u>	114
6.2.25 Versuch der Acidolyse von <u>49</u> mit <u>40ab</u>	115



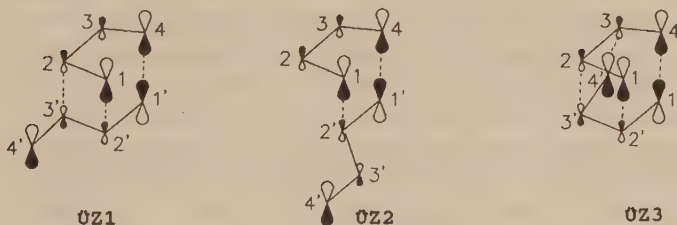
	Seite
6.2.26 Acrylsäurechlorid	115
6.2.27 Dimethylnorbornensäurechlorid <u>41</u>	116
6.2.28 Synthese der Amide <u>43</u> und <u>44</u> aus (S)-Methyl- benzylamin <u>42</u> und dem Säurechlorid <u>41</u>	117
6.2.29 Amidspaltungsversuche	118
6.2.30 1,5-Dimethylnorbornensäure-(S)-borneolester <u>54a</u> und <u>55a</u>	119
6.2.31 Versuche zur Spaltung der Borneolester <u>54a</u> und <u>55a</u>	121
6.2.32 Dimethylnorbornensäure-(+)-s-butylester <u>54b</u> und <u>55b</u>	122
6.2.33 Versuche zur Spaltung der s-Butylester <u>54b</u> und <u>55b</u>	124
6.2.34 Dimethylnorbornensäurebenzylester <u>57</u> und <u>58</u>	124
6.2.35 Trennung der Benzylester <u>57</u> und <u>58</u>	125
6.2.36 Verseifung des (+)-Benzylesters <u>57(+)</u>	125
6.2.37 Abbau des Diels-Alder Produkts <u>32</u> mit NaJO ₄	126
6.2.38 Shiftversuche mit <u>40a</u>	126
<u>7. Literaturverzeichnis</u>	127
<u>8. Anhang</u>	130
8.1 Dünnschichtchromatogramme	130
8.2 Parametersätze für σ -, n- und σ -n-Modell	131

1. Einleitung

1.1 Diels-Alder Reaktion

In der Diels-Alder Reaktion gehören α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen zu den häufig angewandten Dienophilen. Die vorwiegende *endo*-Orientierung der Carbonylgruppe im Übergangszustand der Reaktion ist bereits von Alder¹⁾ experimentell demonstriert worden. Er formulierte die "*endo*-Regel" so, daß bei der "Diensynthese" überwiegend die Produkte entstehen, deren Übergangszustand die maximale Anhäufung von Doppelbindungen aufweisen¹⁾.

Als Erklärung des bevorzugten *endo*-Angriffs war später von Woodward und Hoffmann²⁾ für die Diels-Alder Reaktion zweier Butadiene eine symmetrie-kontrollierte sekundäre Orbitalwechselwirkung zwischen den Orbitalen der Kohlenstoffe C_2, C_3 postuliert worden, die den *endo*-Übergangszustand ÜZ1 gegenüber dem *exo*-Übergangszustand ÜZ2 stabilisiert.



Diese *endo*-Regel beschreibt jedoch den Übergangszustand der Diels-Alder Reaktion von Dienophilen mit zwei konjugierten Doppelbindungen nicht vollständig. Die sekundäre Doppelbindung $C_3'=C_4'$ kann nämlich in Bezug auf das primäre Reaktionszentrum, die Doppelbindung $C_1'=C_2'$, *cis*- oder *trans*-ständig orientiert sein.

Außer den C_2, C_3' - werden deshalb sekundäre C_3, C_4' -Orbitalwechselwirkungen, die eine in ÜZ3 gezeigte Geometrie des Übergangszustands voraussetzen, diskutiert. *Salem*^{3a)} und *Dewar*^{3b)} halten diese 3,4'-Wechselwirkungen aus quantentheoretischen Gründen, da die Koeffizienten der Molekülorbitale an C_3 und C_4' größer sind als an C_2 und C_3' , für entscheidend.

Durch den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Konkurrenzreaktionen von Hexachlorocyclopentadien mit α, β -ungesättigten Dienen, von denen jeweils eines (Typ I) leichter eine cisoide Konformation annehmen könnte als das zweite (Typ II), bei dem aus sterischen Gründen eine transoide Konformationen bevorzugt sein sollte, zeigte *Cardenas*⁴⁾ (s. Tabelle 1.1) eine bis zu einem Faktor 12 höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Typ I-Diene. Hexachlorocyclopentadien wurde wegen seines sehr geringen dienophilen Charakters gewählt, um die mögliche Dimerisierung der Dienkomponente zu unterdrücken. Es ist hierbei aber zu beachten, daß es sich bei diesen Reaktionen um Diels-Alder Reaktionen mit "inversen Elektronenbedarf" handelt.

Tab. 1.1: Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten
von Dienophilen mit Hexachlorocyclopentadien⁴⁾
($T = 80^\circ C$, $t = 4$ Std)

Typ I-Dienophil	Typ II-Dienophil	$k_{\text{Typ I}}/k_{\text{Typ II}}$
		4
		11
		12

α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen gleichen in ihren konformativen Möglichkeiten den Butadien-Derivaten. Auch hier kann die sekundäre Doppelbindung, die Carbonylgruppe, in Bezug auf die α,β -ständige Doppelbindung cis- oder transständig orientiert sein. Im Gegensatz zum *endo*- bzw. *exo*-Angriff des Dienophils hat die cis- bzw. trans-Konformation der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung keine konfigurativen Konsequenzen und kann daher nicht durch Inspektion des Produktgemischs erkannt werden. Eine Konformationsanalyse des Dienophils läßt ebenfalls keine Aussage über dessen Orientierung im Übergangszustand der Diels-Alder Reaktion zu, denn es besteht kein notwendiger Zusammenhang zwischen der Grundzustands-Konformation der Reaktionspartner und ihrer Geometrie im Übergangszustand.

Das Interesse, die Übergangszustands-Konformation α,β -ungesättigter Dienophile in Diels-Alder Reaktionen zu kennen, ist nicht nur akademischer Natur. Enantioselektive Synthesen sind in den letzten Jahren zu einem großen Thema in der präparativen organischen Chemie geworden, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, nach enantioselektiven Diels-Alder Reaktionen zu suchen⁹⁾. Grundlage der allermeisten enantioselektiven Diels-Alder Synthesen ist eine Steuerung der konkurrierenden Reaktionswege mit Hilfe nichtbindender Wechselwirkungen. Die Entwicklung entsprechender Reaktionen verlangt damit, die konkurrierenden Übergangszustände auf sterische Faktoren hin zu analysieren. Dies aber setzt die Kenntnis der Geometrie des Übergangszustands voraus. Es ist dieser Aspekt, der dem Interesse an der Übergangszustands-Geometrie α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen in Diels-Alder Reaktionen eine aktuelle Bedeutung verleiht.

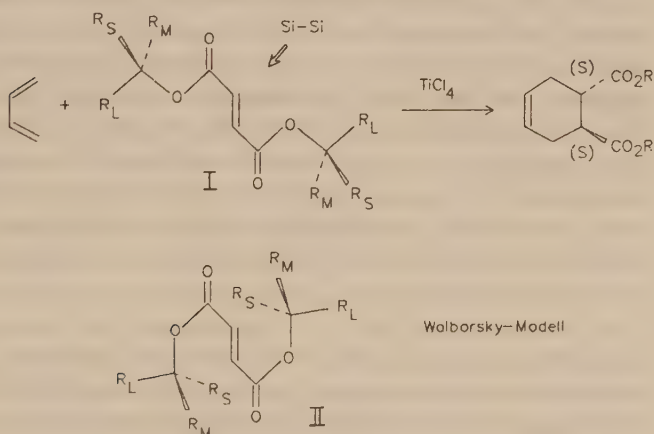
1.2 Optische Induktion

Die optische oder auch asymmetrische Induktion ist die Basis der asymmetrischen Synthese, die schon 1904 von Marckwald⁶⁾ erwähnt wurde und als ein Prozess definiert ist, bei dem durch die Reaktion eines achiralen Substrats mit einer chiralen Verbindung, deren Reaktionszentrum die Bedingung der Prochiralität erfüllt, bevorzugt ein optisch aktives Produkt gebildet wird. Die stereochemische Kontrolle, die das chirale Reagenz auf die Bildung des oder der neuen Chiralitätszentren ausübt, wird asymmetrische Induktion genannt. Der aus der Reaktion resultierende Diastereomerenüberschuß d.e. ist ein Maß für die optische Induktion. Sie resultiert aus dem Energieunterschied der zu den Produkten führenden diastereomeren Übergangszustände. Umgekehrt lassen daher Analysen der bei asymmetrischen Synthesen erhaltenen Produktverhältnisse, der Diastereoselektivitäten, Aussagen über die Energiedifferenzen der konkurrierenden diastereomeren Übergangszustände zu.

1.3 Stand der Erkenntnis

In der letzten Zeit sind asymmetrische Diels-Alder Reaktionen aus synthetischen Gründen (EPC-Synthesen) in den Blickpunkt des Interesses gerückt⁷⁾. Die stereochemische Kontrolle kann zwar von allen an der Diels-Alder Reaktion beteiligten Spezies ausgeübt werden, doch in der Literatur überwiegen Arbeiten, die die optische Information chiraler Dienophile nutzen. Auf die synthetischen Möglichkeiten, die der Gebrauch chiraler Diene und optisch aktiver Lewis-Säure-Katalysatoren eröffnet, soll hier ebenso verzichtet werden wie auf die der doppelt asymmetrischen Diels-Alder Reaktion, die durch die optische Aktivität beider Reaktionspartner, Dien und Dienophil, gekennzeichnet ist.

Als chirale Dienophile dienen meistens Acryl- oder Fumar-säureester optisch aktiver Alkohole. Auf diesem Gebiet leisteten *Walborsky et al.*⁸⁾ Pionierarbeit. Die Bildung des Hauptprodukts der TiCl_4 -katalysierten Addition von Bis-((-)-menthyl)fumarat an 1,3-Butadien, mit 78% d.e., erklärten sie aus einer Dienophilgeometrie, die einer modifizierten von *Prelog et al.*⁹⁾ für α -Ketosäureester postulierten Konformation entsprach. Diese zeichnet sich durch die transoide Stellung der Carbonylgruppen gegenüber der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und eine bevorzugte anti-Orientierung des größten Substituenten am α -Kohlenstoff der Alkoxy-Gruppe und der Carbonylgruppe aus.

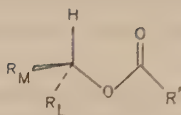


Hierdurch ist, nach *Walborsky*, die coplanare Annäherung des Diens von der Seite der kleineren Reste R_L , was einem Angriff des Diens auf die Si-Si-Seite des π -Systems des Dienophils entspricht, begünstigt. Bei der analogen unkatalysierten Reaktion stellten die Autoren die bevorzugte Bildung des Addukts mit entgegengesetzter Konfiguration mit

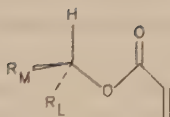
deutlich geringeren Diastereomerenüberschüssen fest. Aus dem bei der Reaktionstemperatur von 180 °C höchsten d.e.-Wert von 3%, schließen *Walborsky et al.* auf eine überwiegende Reaktionsbeteiligung der Konformation II, die sich aus I durch Rotation der Alkoxy-Gruppe von 180° um die Acyl-O-Bindung ergibt. Die Substituenten R_S und R_M wechseln hierbei von einer Seite des π -Systems zur anderen. Es soll an dieser Stelle betont werden, daß die Autoren die Bildung beider diastereomerer Produkte aus der Reaktionsbeteiligung transoider π -System-Konformationen des Dienophils erklären.

*Paquette*¹⁰⁾ wagt einen anderen Interpretationsversuch. Er schreibt, unerklärlicherweise, sowohl die Bildung des S,S-Produkts der katalysierten, als auch die des R,R-Produkts der rein thermischen Reaktion, der Konformation I, zu. Für die temperaturabhängige Abnahme des Diastereomerenüberschusses von 3% d.e. bei 180 °C auf 0% bei 26 °C macht *Paquette*, im Gegensatz zu *Walborsky*, eine mit fallender Reaktionstemperatur zunehmende cisoid Konformation des Dienophils verantwortlich. Eine schlüssige Erklärung, wie aus dieser cisoiden und der als transoid postulierten Konfiguration der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion das gleiche S,S-Produkt abgeleitet werden kann, bleibt *Paquette* schuldig.

In Übersichtsartikeln¹⁰⁻¹²⁾ wird eine Vielzahl von Additionsreaktionen Acryl- und Fumarsäureester verschiedener chiraler Hilfsalkohole an Diene vorgestellt. Die Diskussion der Konfiguration dieser Alkoxy-Reste in Bezug auf die C=O-Gruppe, findet bei *Helmchen et al.*¹²⁾ ihren Höhepunkt. Aus Röntgenstrukturanalysen der Ester schließen die Autoren direkt auf die folgende Reaktivkonformation III der chiralen Hilfsgruppen, die keine Aussage zur Konformation des π -Systems zuläßt.



III



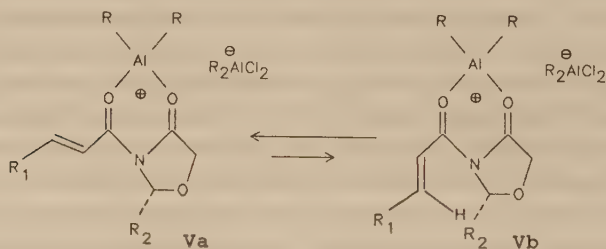
IV

Durch Komplexierung der Ester mit Lewis-Säuren sollte nach ihrer Meinung, deren Neigung zur Ausbildung dieser Geometrie noch verstärkt werden. Bei diesem modifizierten Walborsky-Modell - modifiziert bezieht sich auf die Stellung des Substituenten R_S , der in diesem Fall, verglichen mit dem Walborsky-Modell nicht **gauche** sondern cisoid zur Carbonylgruppe steht - ist die Konfiguration der C=C-Bindung ausgeklammert. Bei der Frage nach dem cisoiden bzw. transoiden Charakter des n -Systems der Acrylate, erwähnen *Helmchen et al.*, daß die cisoiden Grundzustands-Konformationen von Methylacrylat und Methyl-transcrotonat in Lösung um 0.3 kcal/mol günstiger liegen, als die entsprechenden transoiden. Die Diskussion brechen die Autoren mit dem "Statement" ab, daß, wenn man die starke Verzerrung des n -Systems im Übergangszustand der Cycloaddition berücksichtigt, a priori keine Voraussagen auf der Basis des modifizierten Walborsky-Modells möglich sind.

*Wurziger*¹³⁾ hält "aus Gründen der Resonanzenergie und der gehinderten Rotation um die Acyl-O-Bindung" die transoid-cis Konformation der Acrylester für die stabilste. Zusammen mit *Prelogs* Modell⁹⁾, für Ester optisch aktiver

Alkohole, ergibt sich die Vorzugskonformation IV. Nach dem Autor wächst mit deren Stabilität auch die Größe der optischen Induktion. Auf der Basis dieser Dienophil-Konformation IV werden in der neueren Literatur¹¹⁻¹⁴⁾ asymmetrische Diels-Alder Reaktionen unter Beteiligung von Acrylaten und Fumaraten diskutiert.

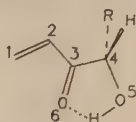
Evans et al.¹⁵⁾ untersuchten N-Acryloyloxazolidone auf ihren möglichen Einsatz in der asymmetrischen Diels-Alder Reaktion. Durch den Zusatz von Dialkylaluminiumchlorid erhielten sie bei der Umsetzung mit verschiedenen Dienen hohe Diastereomerenüberschüsse von >98%. Die beobachtete starke π -Seitendifferenzierung erklärten sie über das intermediäre Auftreten des Komplexes V.



Das Gleichgewicht zwischen Va und Vb beruht, nach den Autoren, auf nichtbindenden Wechselwirkungen der chiralen Hilfsgruppe R_2 mit der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in der transoiden Geometrie, die das Gleichgewicht zur cisoiden Konformation Va verschieben.

1.4 Masamune-Systeme

Masamune¹⁶⁾ entwickelte α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, die gegenüber den erwähnten α,β -ungesättigten Estern die Vorteile besitzen, daß ihre Chiralitätszentren eine Bindungslänge näher am Reaktionszentrum liegen.

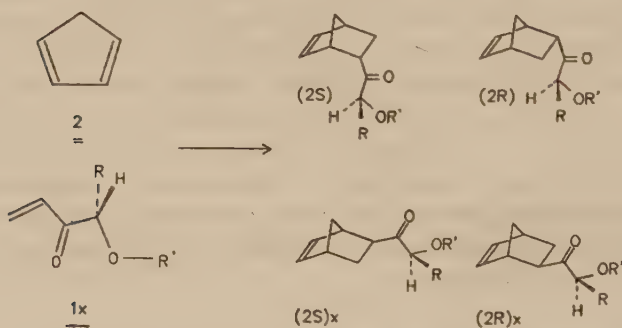


VI

Masamune-System

Die Dienophile VI waren durch Umsetzung der entsprechenden α -Hydroxysäuren mit Vinylolithium zugänglich. Sie wurden, ebenso wie entsprechende Silylether, mit Cyclopentadien umgesetzt (s. Schema 1.1).

Die Ergebnisse dieser Diels-Alder Reaktionen sind in Tabelle 1.2 zusammengefaßt. Sie zeigen deutlich, daß die α -Hydroxyketone, im Vergleich mit den entsprechenden silylierten Dienophilen, erheblich höhere diastereofaciale Selektivitäten aufweisen. Dies führen die Autoren auf die IR-spektroskopisch nachgewiesene Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxyl- und der Ketogruppe zurück. Durch die daraus resultierende fünfgliedrige cyclische Geometrie wird das System, in Bezug auf die Drehung um die 2-3-4-5-Achse (s. Masamunesystem VI), rigide, was die Differenzierung der diastereotopen n -Seiten des Enon-Systems, durch die Fixierung der Hilfsgruppe, ermöglicht. Der Vergleich der beiden untersuchten Substituenten am chiralen Kohlenstoff zeigt, im Hinblick auf ihre optische Induktion, daß die

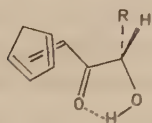
Schema 1.1:1d R = Cy , R' = H1e R = Cy , R' = Si(CH₃)₃1f R = Cy , R' = Si(CH₃)₂-*t*-butyl1g R = *t*-Butyl , R' = H1h R = *t*-Butyl , R' = HCy = Cyclohexyl , x = *exo*

t-Butylgruppe stärker dirigierend wirkt als die Cyclohexylgruppe. Aus den Absolutkonfigurationen der bevorzugt gebildeten Diastereomeren (2S) und (2S)x, schließen Masamune *et al.*, daß die Addition über die Übergangszustände ÜZ4 und ÜZ8 verlaufen (s. Abb. 1.1), in denen die Enon-Systeme *cisoid*e Geometrien aufweisen.

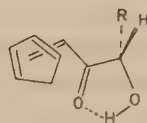
Tabelle 1.2: Diastereomerenverhältnisse der Diels-Alder
Reaktionen der Dienophile 1d - 1h mit Cyclopentadien
(Legende siehe Schema 1.1)

Dienophil	RT/°C	t/h	$[(2S)]/[(2R)]$	$[(2S)x]/[(2R)x]$
<u>1d</u>	25	2	13:1	8:1
<u>1d</u>	-20	18	20:1	6.5:1
<u>1d</u>	-55	170	28:1	7:1
<u>1e</u>	25	12	40:60	1:1
<u>1e</u>	-20	210	36:64	1:1
<u>1f</u>	25	18	60:40	60:40
<u>1f</u>	-20	190	60:40	60:40
<u>1g</u>	25	1	23:1	
<u>1g</u>	0	10	60:1	
<u>1g</u>	-20	24	100:1	
<u>1h</u>	25	24	40:60	38:62

Abb. 1.1: Übergangszustands-Geometrien der Masamune-Systeme



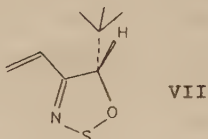
ÜZ4



ÜZ8

Zur Erklärung dieser cisoiden Konformation führen die Autoren abstoßende Wechselwirkungen zwischen der Hilfsgruppe R und der C=C-Bindung im transoiden Fall an. Aus der Betrachtung von Molekülmodellen leiten *Masamune et al.* eine

stärker cisoid-dirigierende Wechselwirkung der *t*-Butyl- als der Cyclohexylgruppe ab. Etwas konkreter mutet die Erklärung von Wurziger¹³⁾ an, der mit einem Kraftfeld-Programm für das cisoide Aza-thia-oxa-cyclopenten-Derivat VII eine

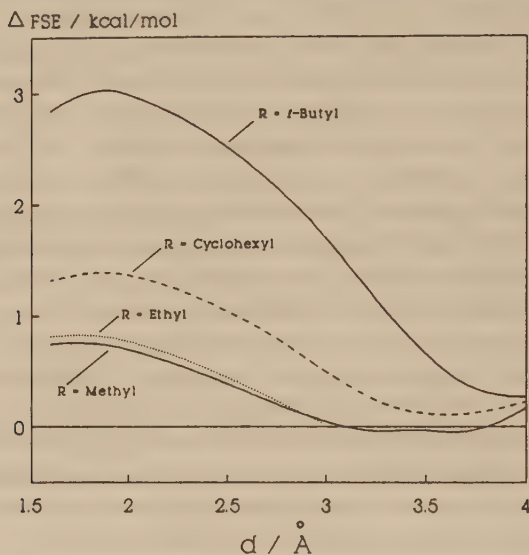


um 1 kcal/mol niedrigere Energie als für die entsprechende transoide Konformation errechnete und diese Werte auf Masamunes Systeme transformierte. Obwohl sich der Verdacht aufdrängt, daß diese Verbindung in Ermangelung eines Algorithmus gewählt wurde, der die Wasserstoffbrückenbindung berücksichtigt. Die Antwort auf die Frage, ob es berechtigt ist, die energetisch günstigere cisoide Grundzustandskonformation mit der energieärmsten Reaktivkonformation VI gleichzusetzen, bleibt Masamune schuldig. Im Sinne des Curtin-Hammett-Prinzips¹⁷⁾ sind hier Zweifel berechtigt.

Auf der Basis von Kraftfeldrechnungen untersuchte **Berlage**¹⁸⁾ die asymmetrische Diels-Alder Reaktion des Dienophils 1 (Masamune-System VI, mit R = CH₃ und R' = H) mit Cyclopentadien 2, im Hinblick auf den Vergleich der experimentellen Diastereomeren-Verhältnisse mit berechneten Energiedifferenzen der, zu diesen diastereomeren Produkten führenden, konkurrierenden Übergangszustände. Im Gegensatz zu den Reaktionen der Masamune-Systeme 1d und 1g mit Cyclopentadien, die mit sehr hohen diastereofacialen Selektivitäten verliefen, versprach sich **Berlage** vom Reaktandenpaar 1 und 2, aufgrund der sterisch anspruchsloseren Methylgruppe am Chiralitätszentrum, eine geringere optische Induk-

tion. Durch die damit verbundenen energetisch näher beieinander liegenden konkurrierenden Übergangszustände sollte ein "Umkippen" des Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden. Abbildung 1.2 zeigt die von Roth¹⁸⁾ berechneten Energiedifferenzen zwischen den diastereomeren Übergangszuständen der cisoiden Masamune-Systeme und Cyclopentadien in Abhängigkeit vom Abstand der Reaktionszentren. Bei diesen Kraftfeldrechnungen wurde der Parametersatz des n-Modells verwandt, das auf einer coplanaren Startgeometrie der Reaktanden unter Bildung eines n-Komplexes basiert (s. Kap. 4.2). Abbildung 1.2 zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Energiedifferenzen vom Substituenten am Chiralitätszentrum des Dienophils. Der Energieunterschied steigt mit wachsendem sterischem Anspruch dieses Substituenten. Bei allen betrachteten Systemen steigen die Energiedifferenzen mit fallenden Abständen der Reaktionszentren bis diese die Größenordnung einer ungespannten C-C-Bindung erreichen. Bei der quantitativen Betrachtung ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen diastereofacialen Selektivitäten mit den berechneten Energiedifferenzen festzustellen. **Berlage** konnte die Frage nach der Reaktionsbeteiligung der transoiden Reaktivkonformation von 1 (Übergangszustand ÜZ7a) bei der Bildung des (2R)-Adduktes nicht beantworten.

Abb. 1.2: Berechnete Energiedifferenzen zwischen den diastereomeren Komplexen ÜZ4 und ÜZ6 der Masamune-Systeme 1, 1d, 1g, 1i (R = Ethyl) und Cyclopentadien (statt R = Cyclohexyl wurde R = Iso-propyl gerechnet).



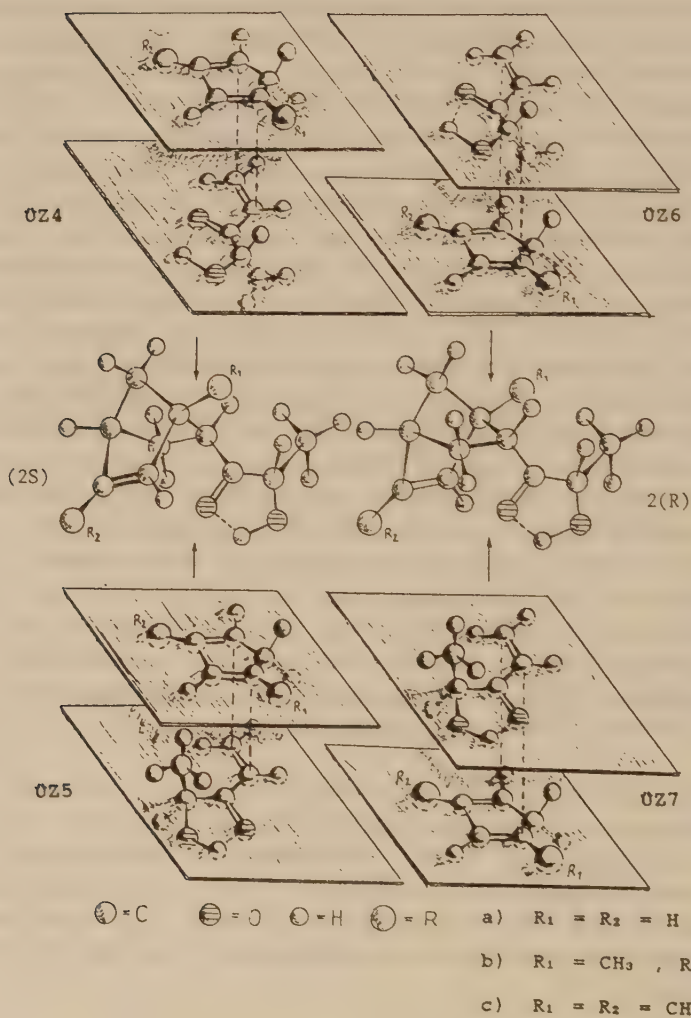
Auf die Annahmen, die diesen Rechnungen zugrunde liegen, wird in Kap. 4.2 detailliert eingegangen.

1.5 Das gewählte Modell

Zur Klärung der Frage, ob die cisoide oder die transoide Reaktivkonformation an der Bildung des (2R)-Addukts beteiligt ist, bot sich als diagnostisches Mittel eine Modifizierung des Diens, durch die Einführung einer Methylgruppe am C₁ des Cyclopentadiens, an. Die zu berücksichtigenden Übergangs-Komplexe sind in Schema 1.2 dargestellt. Unter Annahme einer cisoiden Reaktivkonformation sollte diese zusätzliche Methylgruppe den Angriff des Diens auf die Re-Seite des Dienophils (ÜZ4b), unter Bildung des (2S)-Addukts, verglichen mit dem entsprechenden Angriffs des unsubstituierten Cyclopentadiens (ÜZ4a), energetisch nicht merklich beeinflussen. Bei der Näherung des 1-Methylcyclopentadiens 4 von der Si-Seite, dies hätte die Bildung des (2R)-Addukts zur Folge, ist im Vergleich mit Cyclopentadien, eine deutlich größere sterische Hinderung, durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen der Reaktionspartner, zu erwarten. Bei dem Vergleich der Angriffe der Diene auf die Si-Seite der transoiden Reaktivkonformation des Dienophils, was ebenfalls zur Bildung des (2R)-Addukts führen würde, sollte die Methylgruppe des Cyclopentadiens 4 wiederum keinen Einfluß auf die Reaktivität haben. Aus der Beobachtung einer deutlich höheren optischen Induktion beim Reaktandenpaar 1 und 4, im Vergleich mit der des Paares 1 und 2, könnte direkt auf eine cisoide Reaktivkonformation des Dienophils 1 in beiden diastereomeren Übergangszuständen geschlossen werden.

Nach Mironov et al.¹⁹⁾ werden Experimente, die unter Beteiligung von 1-Methylcyclopentadien ablaufen, durch die bei Raumtemperatur schnelle Gleichgewichtsreaktion des Diens, die über einen 1,5-H-Shift²⁰⁾ zu 2- und 5-Methylcyclopentadien führt, erschwert. Aus diesem Grund wurde der Einsatz von 1-Methylcyclopentadien nicht näher in Betracht gezogen.

Schema 1.2: Zu endo-Produkten führende Übergangszustände



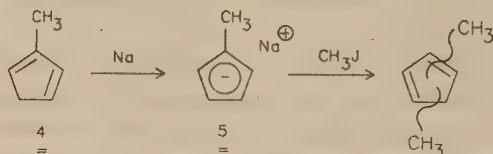
Ein für entsprechende Untersuchungen ideales Dien würde, da die Zahl der möglichen Produktisomeren nur halb so groß wäre wie für ein unsymmetrisches Dien, das symmetrisch substituierte 1,4-Dimethylcyclopentadien 9 darstellen. Das Dien 9 steht, ebenfalls über einen 1,5-H-Shift, mit 2,5- und 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 im Gleichgewicht. Bei Raumtemperatur liegt dieses Gleichgewicht nach *Mironov et al.*¹⁹⁾ zu >90% auf der Seite von 3. Aufgrund dieses hohen Isomerenüberschusses und des für die Beweisführung essentiellen Methylsubstituenten in 1-Position, bot sich 3 als Dienkomponente für die geplanten Untersuchungen an.

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der asymmetrischen Diels-Alder Reaktion des 1,3-Dimethylcyclopentadiens 3 mit dem α -Hydroxyketon 1, unter Ausnutzung der bekannten optischen Induktion dieses Dienophils, die Frage nach der Reaktivkonformation von 1 zu beantworten. Hierzu sollte die diastereofaciale Selektivität dieser Reaktion, deren zu *endo*-Addukten führenden möglichen Übergangszustände in Schema 1.2 dargestellt sind, mit der entsprechenden Reaktion von 1 mit 2, im Sinne der obigen Ausführungen, verglichen werden. Diese Untersuchungen sollten mit den aus Kraftfeldrechnungen abgeleiteten Ergebnissen verglichen werden.

2. Synthesen

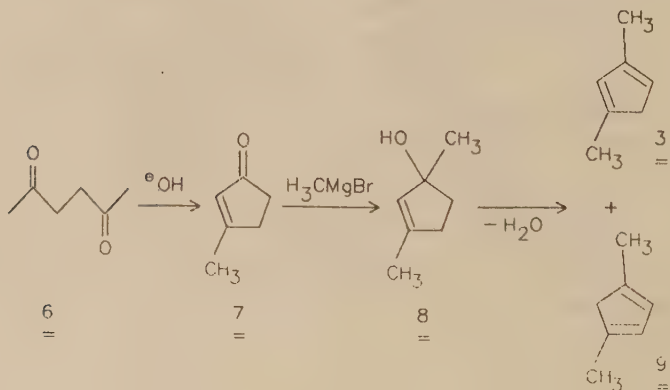
2.1 Synthese des 1,3-Dimethylcyclopentadiens 3

Die Darstellung des 1,3-Dimethylcyclopentadiens 3, dem thermodynamisch stabilsten Isomeren der sieben Dimethylcyclopentadiene²⁴⁾, wurde zunächst auf dem unselektiven Reaktionsweg nach *McLean* und *Haynes*²⁵⁾, durch Methylierung des Methylcyclopentadienyl-Anions 5 mit Methyljodid versucht.



Aus dem Produktgemisch konnte 1,3-Dimethylcyclopentadien 3, das mit etwa 40% das Hauptprodukt der Reaktion darstellte, gaschromatographisch abgetrennt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von 3 entsprach den Literaturangaben^{24, 26)}. Die 1,5-, 2,5-, 1,2- und 2,3-Dimethylcyclopentadiene traten als Nebenprodukte auf.

Durch die Notwendigkeit einer größeren Produktmenge erschien die gaschromatographische Trennung nicht praktikabel. Als Alternative bot sich folgende Reaktionssequenz an.



Hierzu wurde 3-Methylcyclopent-2-en-1-on 7 aus Acetylaceton 6 durch Aldolkondensation gewonnen²⁷⁾ und nach McLean und Haynes²⁸⁾ durch Umsetzung mit CH_3MgBr und anschließender Wasserabspaltung in das gewünschte Endprodukt überführt. In Abwandlung der Versuchsvorschrift²⁸⁾ wurde die 1,3-Dimethylcyclopent-2-enol 8 haltige THF-Lösung mit einigen *P*-Toluolsulfonsäure-Kristallen versetzt und destilliert. Das 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 kam hierbei zusammen mit THF und abgespaltenem Wasser über, wurde in Pentan aufgenommen und mit Wasser THF-frei gewaschen. Hierdurch konnte die Ausbeute deutlich, von 37% auf 62%, gesteigert werden.

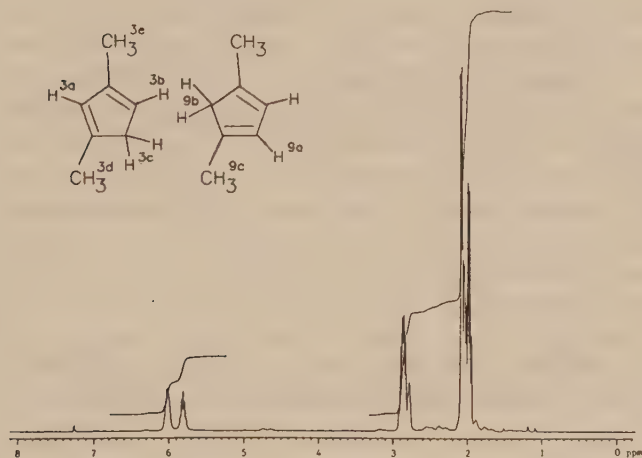


Abb. 2.1: ¹H-NMR - Spektrum von 3 + 8 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.3)

Das obige ¹H-NMR-Spektrum war zwar mit den Literaturangaben^{24, 26)} identisch, jedoch konnte mit Hilfe eines hochauf-

lösenden 400 MHz ^1H -NMR-, sowie eines ^{13}C -NMR-Spektrums gezeigt werden, daß es sich bei dem Produkt nicht um eine einheitliche Verbindung, sondern um eine Gleichgewichtsmischung von 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 und 1,4-Dimethylcyclopentadien 9 im Verhältnis von ca. 85/15 handelte, die über einen 1,5-H-Shift, ebenso wie 1-, 2- und 5-Methylcyclopentadien²⁹⁾, bereits bei Raumtemperatur equilibrierten.

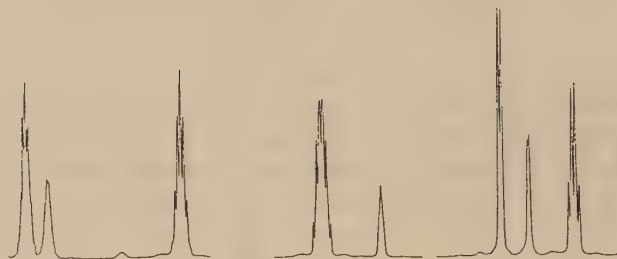
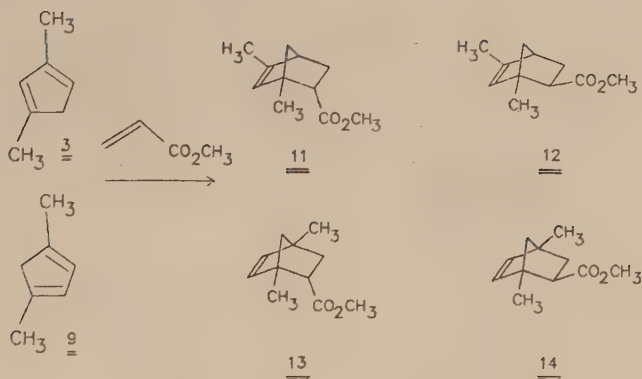


Abb. 2.2: ^1H -NMR - Spektrum von 3 + 9 (CDCl_3 , 400 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.3)

2.2 Synthese der Dimethylnorbornensäuremethylester

Das Gemisch aus 1,3- und 1,4-Dimethylcyclopentadien wurde in Toluol mit Acrylsäuremethylester 10 zu den vier Dimethylnorbornensäuremethylestern 11, 12, 13 und 14 umgesetzt, die gaschromatographisch getrennt werden konnten.



Die Diels-Alder Produkte 11, 12, 13 und 14 treten in einem Verhältnis von 64.0/19.7/12.1/4.2 auf. Sowohl bei den 1,3- als auch bei den 1,4-Dimethyladdukten beträgt das *endo/exo*-Verhältnis $\frac{11}{12} = \frac{13}{14} = 3/1$. Das Verhältnis der Summen der 1,3- bzw. 1,4-Dimethyladdukte $\frac{(11+12)}{(13+14)}$ spiegelt mit 83.7/16.3 das 85/15-Verhältnis der beiden Dimethylcyclopentadiene $\frac{3}{9}$ wieder. Da es unwahrscheinlich ist, daß die Diels-Alder Reaktionen der beiden Dimethylcyclopentadiene mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, kann daraus geschlossen werden, daß die Gleichgewichtskonzentration der Diene 3 und 9 durch den in zehnfachem Überschuß eingesetzten Acrylsäuremethylester abgefangen werden, d.h., daß die Diels-Alder Reaktion schneller sein muß, als der sigmatrope 1,5-H-Shift. Bei den Addukten des Dienes 3 fällt die hohe Regioselektivität auf; nur Diels-Alder Produkte mit vicinal zum methylierten Brückenkopf stehenden Estergruppen, 11 und 12, konnten nachgewiesen werden.

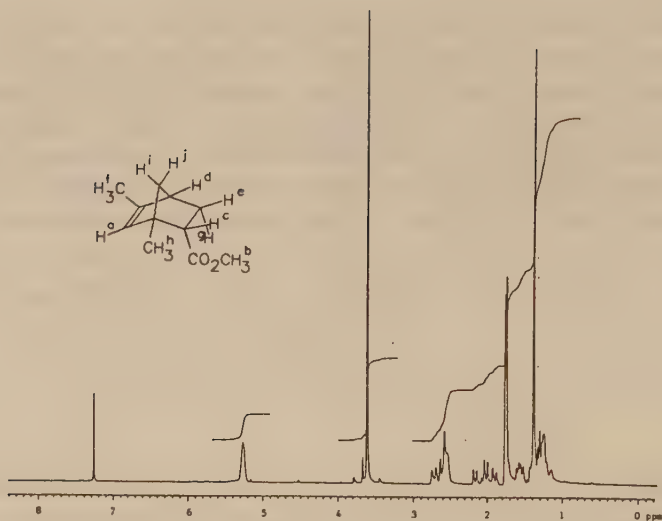


Abb. 2.3: ^1H -NMR - Spektrum von **11** (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.4)

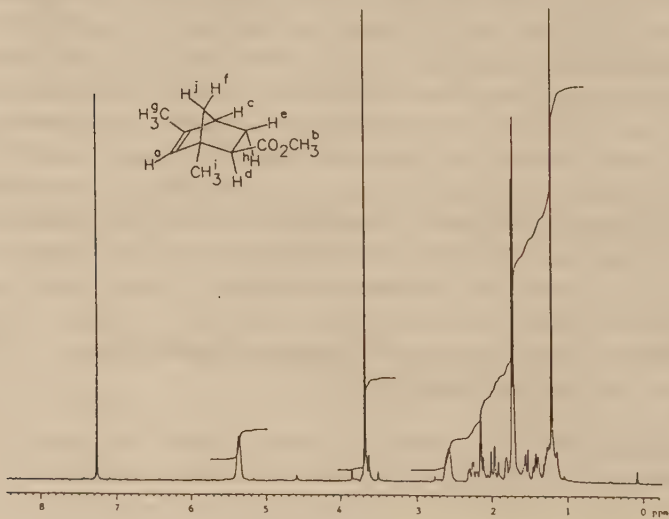


Abb. 2.4: ^1H -NMR - Spektrum von **12** (CDCl_3 , 80MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.4)

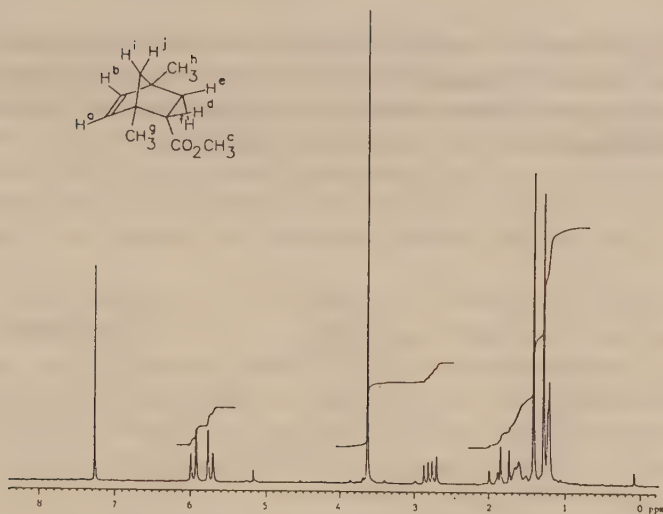


Abb. 2.5: ^1H -NMR - Spektrum von 13 (CDCl_3 , 80MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.4)

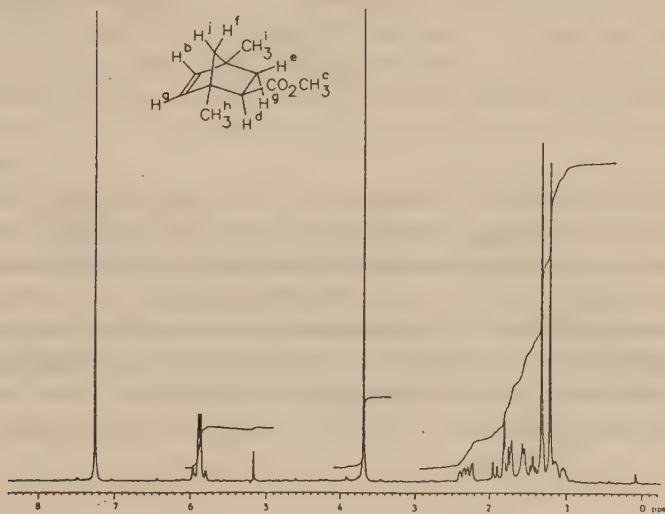
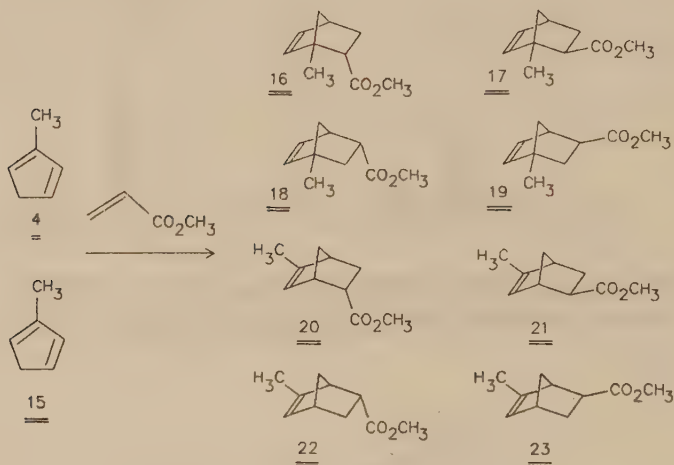


Abb. 2.6: ^1H -NMR - Spektrum von 14 (CDCl_3 , 80MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.4)

Mellor und Webb³⁰⁾ zeigten, daß bei der Diels-Alder Reaktion von 1-Methylcyclopentadien 4 und 2-Methylcyclopentadien 15 mit Acrylsäuremethylester, die Methylgruppe der Diene die Estergruppe in die 2-Stellung dirigieren.



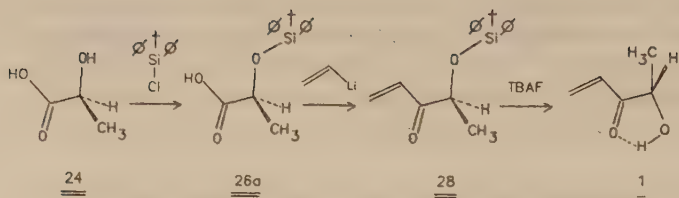
Die Autoren erhalten Verhältnisse für (16+17)/(18+19) von 88/12 und für (20+21)/(22+23) von 75/25. Man erkennt, daß die Methylgruppe im 1-Methylcyclopentadien 4 eine stärker dirigierende Wirkung hat als die Methylgruppe in 15. Mellor und Webb schreiben die Regioselektivität primären Orbitalwechselwirkungen und die *endo*-Selektivität einer Kombination sekundärer Orbitalwechselwirkungen, nicht bindenden Wechselwirkungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu.

Im Falle der Diels-Alder Produkte aus 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 und Acrylsäuremethylester 10 konnten keine 1,5-Dimethylnorbornensäure-3-methylester nachgewiesen werden. Diese hohe Regioselektivität wäre durch einen synergistischen Effekt der beiden Methylgruppen von 3 erklärbar. Im Gegensatz dazu entspricht die *endo*-Selektivität mit 3/1 exakt den Werten der Monomethylcyclopentadienaddukte.

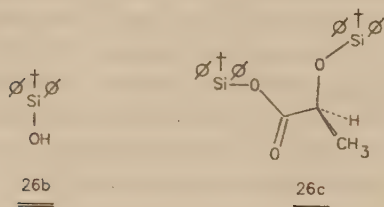
Die Zuordnung der Strukturen der Dimethylnorbornensäuremethylester wurde anhand der ^1H -NMR-Spektren, Abb. 2.3 bis 2.6, getroffen. Die 1,4-Dimethylnorbornensäure-2-methylester zeigen scharfe Singulett für die Methylgruppen an den Brückenköpfen, die 1,5-Dimethylnorbornensäure-2-methylester sind durch das Dublett der Methylgruppe an C_5 charakterisiert, das durch eine Longrange-Kopplung ($^4J=2.0\text{ Hz}$) mit dem vinyllischen Proton an C_6 hervorgerufen wird. *Endo*- und *exo*-Addukte unterscheiden sich zunächst durch die Tieffeld-Verschiebung der zur Ester-Gruppe geminalen *endo*-Wasserstoff von ca. 0.45 ppm. Dies wurde von Mellor und Webb²⁰⁾ für die entsprechenden Acrylsäure-Addukte des Monomethylcyclopentadiens gezeigt. Außerdem weisen die *exo*-Addukte eine zusätzliche Longrange-Kopplung des *endo*-Protons an C_2 mit dem zur Doppelbindung syn-ständigen Proton an C_7 , mit einer Kopplungskonstanten von $^4J=1.5\text{ Hz}$, auf.

2.3 Synthese des 4-Hydroxy-penten-3-ons 1

Zur Darstellung des Dienophils 1 wurde zunächst auf die von Berlage¹⁸⁾ vorgeschlagene Reaktionssequenz zurückgegriffen.

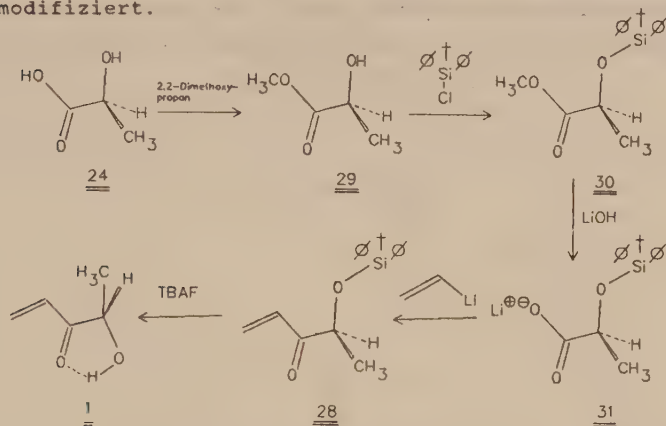


Hierzu wurde kommerziell erhältliche (S)-Milchsäure 24 nach Hanessian und Lavallee^{3,1)} mit *t*-Butyldiphenylsilylchlorid 25 in den Silylether 26a überführt. Als Nebenprodukt entstand in vergleichbaren Ausbeuten das Silanol 26b und in kleineren Mengen das bisilylierte Produkt 26c.



Der Silylether 26a war bei Raumtemperatur nicht stabil, sondern reagierte teilweise zur Milchsäure 24 und zum Silylester 26c ab. Mit nach Neumann und Seebach^{3,2)} hergestelltem Vinylolithium 27 reagierte der Silylether 26a, nach Masamune^{1,6a)}, in mäßigen Ausbeuten zum Vinylketon 28, das mit TBAF^{3,3)} in THF/Wasser zum Dienophil 1 gespalten werden konnte.

Aufgrund der geringen Gesamtausbeute (< 10%) wurde die Reaktionssequenz, den letzten Schritt ausgenommen, leicht modifiziert.



Die (S)-Milchsäure **24** wurde in Methanol mit 2,2-Dimethoxypropan^{3,4)} zum (S)-Milchsäuremethylester **29** umgesetzt.

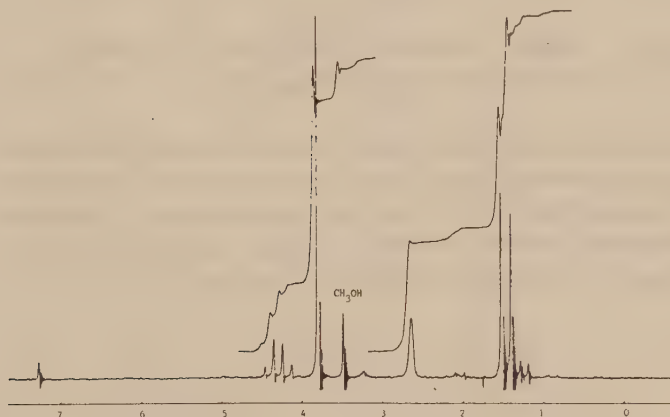


Abb. 2.7: ¹H-NMR - Spektrum von **29** (CDCl₃, 60 MHz)

Danach konnte die Hydroxylgruppe des Esters 29, ohne unerwünschte Nebenprodukte, durch Einführung der *t*-Butyldiphenylsilylgruppe geschützt werden. Der resultierende Silylether 30 wurde mit verd. LiOH-Lösung verseift und das

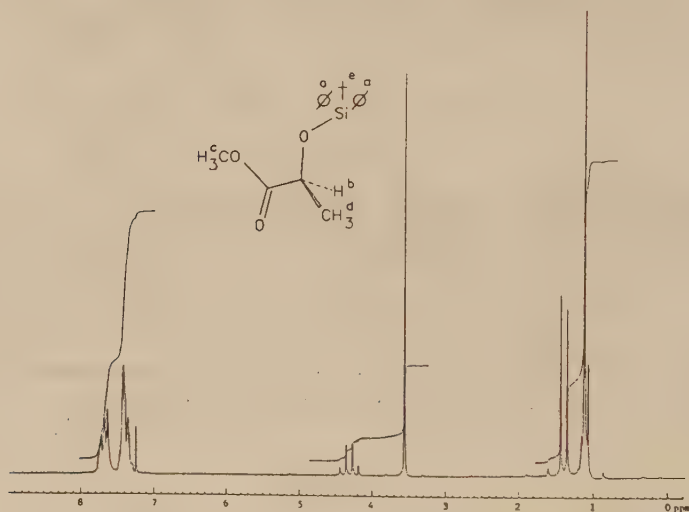


Abb. 2.8: $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum von 30 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.11)

getrocknete Lithiumsalz 31 mit Vinyl lithium 27 zum Vinylketon 28 umgesetzt, das abschließend mit TBAF zum Dienophil 1 gespalten wurde. Wenn der Methylether 30 hingegen mit NaOH-Lsg. verseift wurde, lag die Selektivität der folgenden Vinylierung bedeutend niedriger.

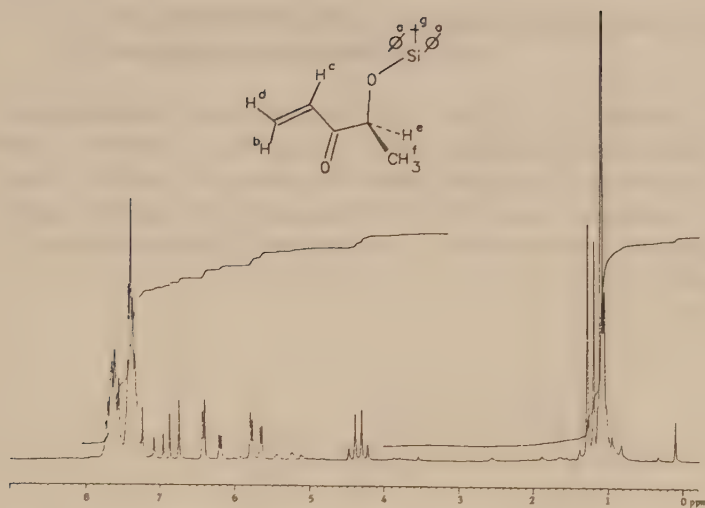


Abb. 2.9: ^1H -NMR - Spektrum von 28 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.7)

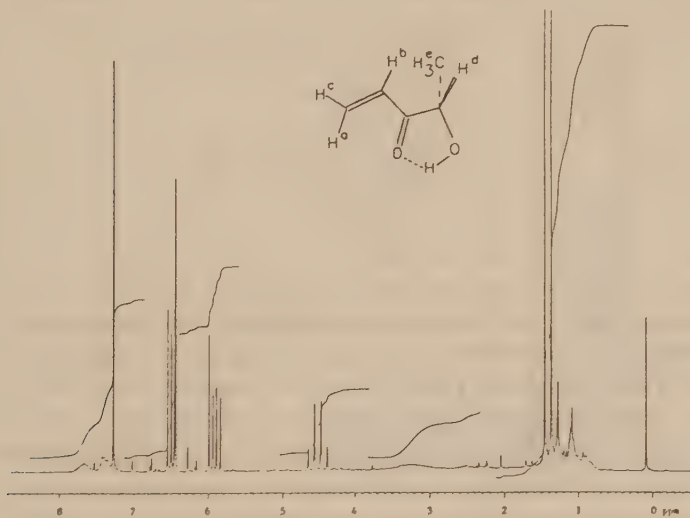
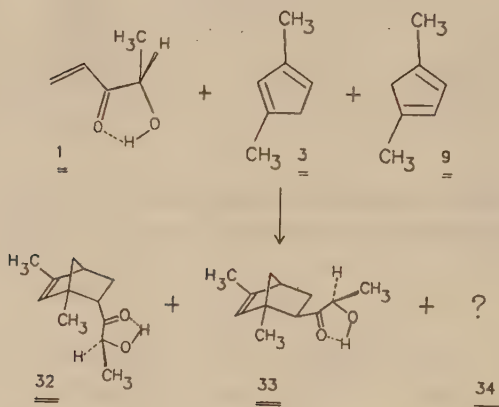


Abb. 2.10: ^1H -NMR - Spektrum von 1 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.8)

2.4 Diels-Alder Reaktion von 4-Hydroxypenten-3-on 1 und 1,3-Dimethylcyclopentadien 3

Das Dienophil 1 wurde bei drei verschiedenen Temperaturen mit dem Dimethylcyclopentadien-Gemisch 3/1 (= 85/15) in Toluol umgesetzt. Das Eduktverhältnis wurde so gewählt, daß die Dimethylcyclopentadiene im Überschuß vorlagen (1/(3+9) = 1/10). Die Reaktionszeit betrug jeweils achtundvierzig Stunden.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten drei Diels-Alder Produkte nachgewiesen werden (die temperaturabhängigen gaschromatographischen Produktverhältnisse sind in Tabelle 3.1 aufgeführt), wobei es sich allesamt um Additionsprodukte des 1,3-Dimethylcyclopentadiens 3 handelte. Addukte des 1,4-Dimethylcyclopentadiens 9 waren im $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum nicht zu erkennen. HPLC-mäßig konnten zwei der drei Additionsprodukte isoliert und anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert werden.

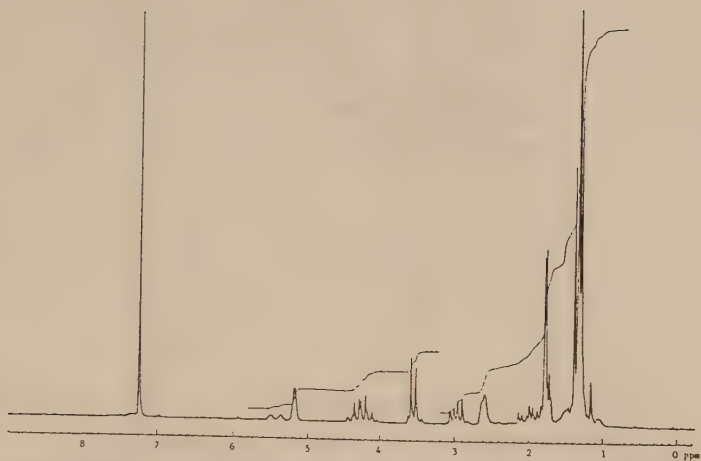


Abb. 2.11: ^1H -NMR - Spek. von 32 + 33 + 34 (CDCl_3 , 80 MHz)

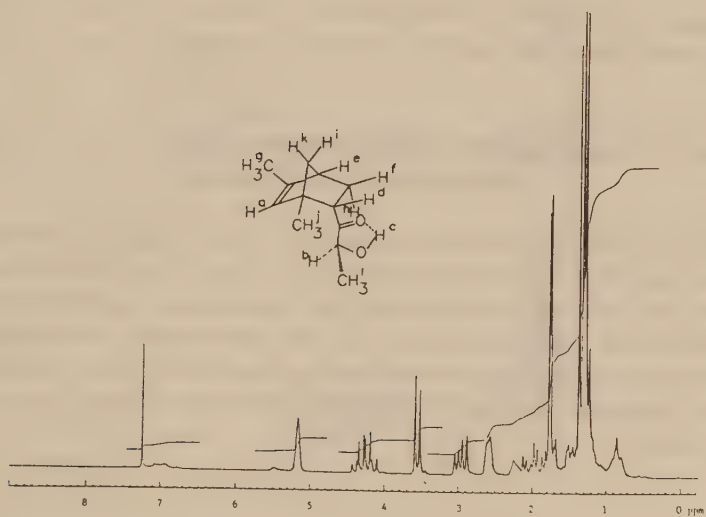


Abb. 2.12: ^1H -NMR - Spektrum von 32 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.9)

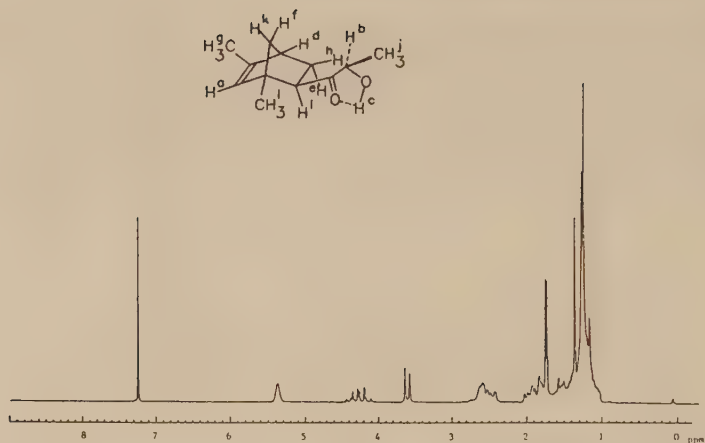
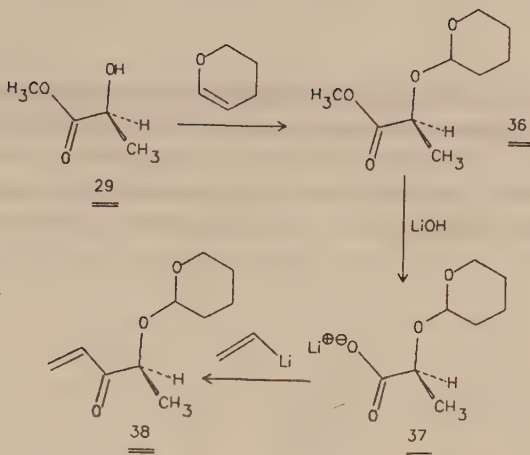


Abb. 2.13: ^1H -NMR - Spektrum von 33 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.9)

2.5 Synthese des 4-Hydroxypenten-3-on- tetrahydropyranylethers 38

Da sich die Synthese des Dienophils 1 auch nach der Modifizierung als recht diffiziel erwies, was einzig und allein auf die unselektive Spaltung des Silylethers 10 zurückzuführen war, wurde geplant, die Hydroxylgruppe im Dienophil 1 durch Bildung des Tetrahydropyranylethers 38 zu schützen. Die Synthese von 38 ist folgendem Reaktionsschema zu entnehmen.



Die Veretherung der Hydroxylgruppe des (S)-Milchsäuremethylethers 29 mit Dihydropyran zum Tetrahydropyranylether 36 und dessen Verseifung zum Lithiumsalz 37 verliefen mit ausgezeichneten Ausbeuten.

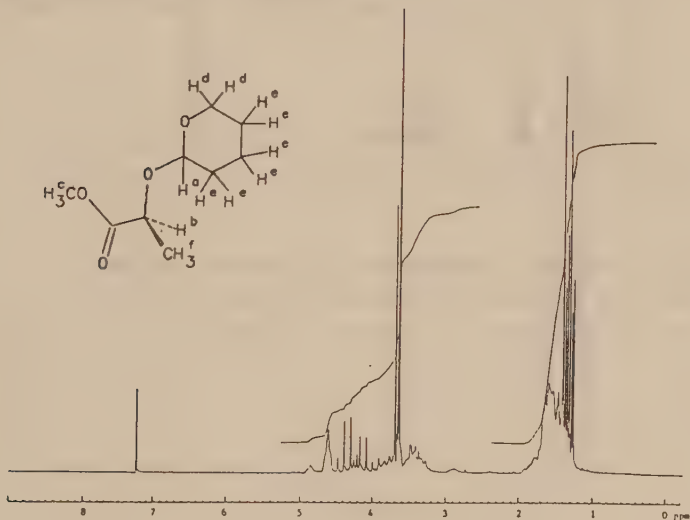


Abb. 2.14: ¹H-NMR - Spektrum von 36 (CDCl₃, 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.13)

Die Vinylierung von 37, mit Vinylolithium zum Vinylketon 38, entsprach der Umsetzung von 31 zu 28. Durch einen Lösungsmitteltausch - von reinem Pentan zu einem Pentan/Benzol-Gemisch (1.5/1), in dem das Salz 37 löslich war - wurde eine homogene Reaktion erreicht, die nahezu quantitativ verlief.

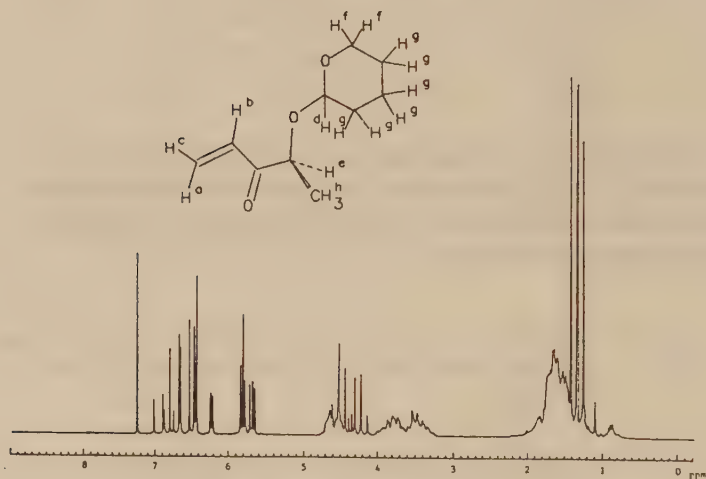
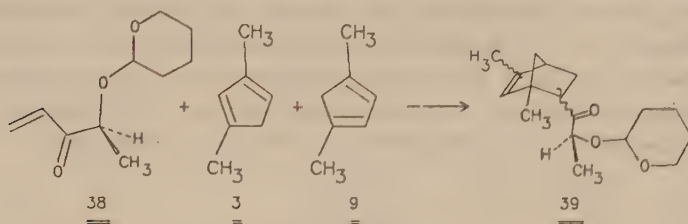


Abb. 2.15: ¹H-NMR - Spektrum von 38 (CDCl₃, 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.15)

2.6 Diels-Alder Reaktion zwischen Vinylketon 38
und 1,3-Dimethylcyclopentadien 3

Entsprechend der Diels-Alder Reaktion von 1 und 3 wurde das Vinylketon 38 mit 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 zu einem Isomerengemisch 39 umgesetzt.



Auch bei dieser Reaktion wurden laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemischs 39 keine Diels-Alder Produkte des 1,4-Dimethylcyclopentadiens 9 gebildet.

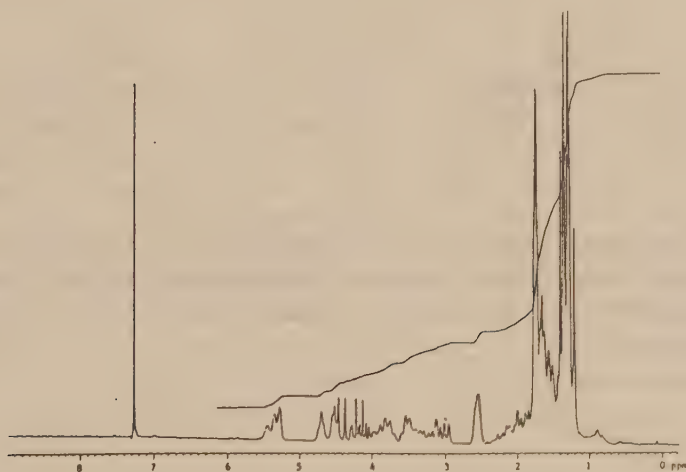
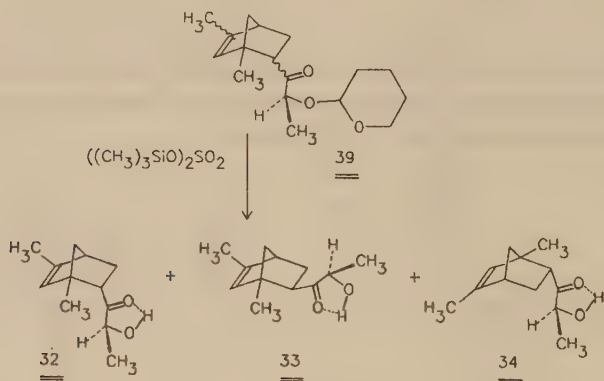


Abb. 2.16: $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum von 39 (CDCl_3 , 80 MHz)

2.7 Etherspaltung des Tetrahydropyranylether-Gemischs 39

Die Spaltung der Tetrahydropyranylether 39 verlief mit stark verdünnten Mineralsäuren³⁵⁾ in Methanol sehr schnell, die Produkte 32, 33 und 34 konnten dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden, aber aufgrund der Vielzahl von Neben- bzw. Folgeprodukten wurde auf eine Isolierung verzichtet. Gute Ergebnisse konnten mit sauren Ionentauschern^{36, 37)} in Methanol erzielt werden. Es wurde jedoch die Spaltung mit Bis-trimethylsilylsulfat³⁸⁾, ebenfalls in Methanol, die bis zu einem Umsatz von ca. 50% eine fast hundertprozentige Selektivität aufwies, vorgezogen.



Die drei Reaktionsprodukte konnten HPLC-mäßig getrennt und an Hand ihrer ^1H -NMR - Spektren identifiziert werden. Hierbei zeigte sich, daß es sich bei 32 und 34 um Diastereomere handelte.

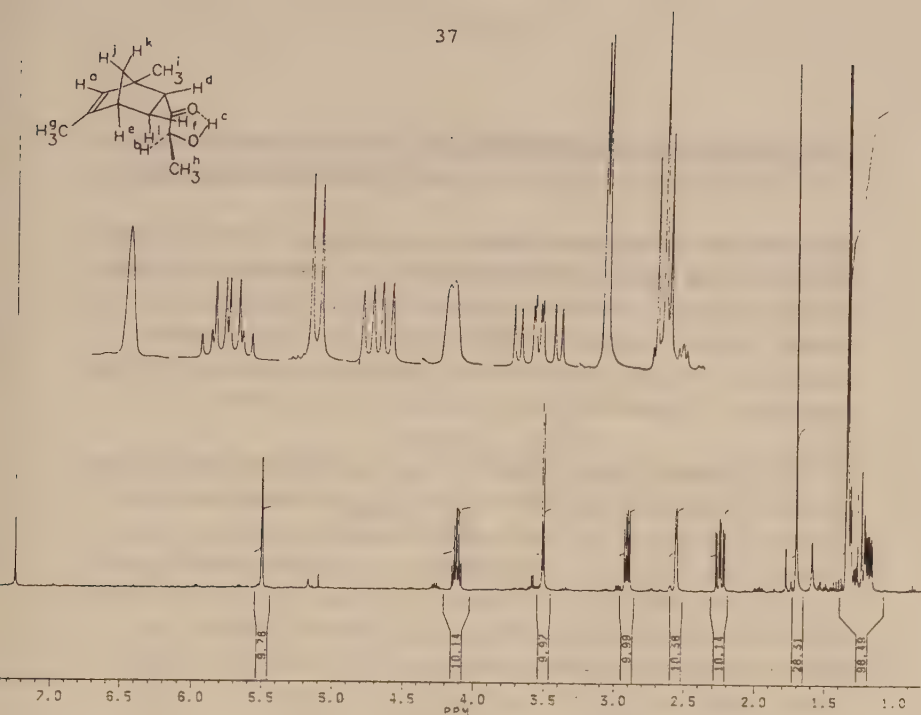


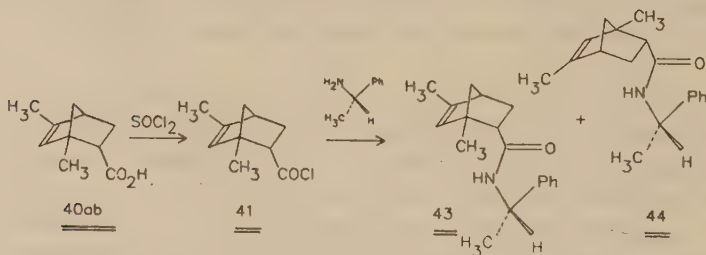
Abb. 2.17: ^1H -NMR - Spektrum von 34 (CDCl_3 , 400MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.9)

Das Verhältnis von 32/34 war, bei vergleichbaren Diels-Alder Reaktionsbedingungen, mit 3.8/1 deutlich kleiner als bei der Reaktion von 1 und 3 mit 32/34 = 5.5/1 (die Produktverhältnisse wurden jeweils gaschromatographisch bestimmt). Ähnliche Ergebnisse erhielt Masamune^{16a)} beim Vergleich der Diels-Alder Reaktionen von Cyclopentadien 2 mit seinen silylierten bzw. unsilylierten Hydroxyvinylketonen, wobei die Verhältnisse nach Einführung der Silylgruppen bei den *endo*-Produkten auf 1.5/1, bei den *exo*-Produkten sogar bis auf 1/1 zurückgingen. Ein solch dramatischer Verlust der Stereoselektivität trat bei unseren Experimenten nicht auf.

2.8 Versuche zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des Diels-Alder Addukts 32

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde das Diels-Alder Produkt 32 mit Natriumperjodat in THF/Wasser³⁹⁾ zur entsprechenden 1,5-Dimethylnorbornensäure 40a oxidativ abgebaut. Leider lieferte die Reaktion nur ein Produktgemisch, aus dem die Säure nur in geringen Ausbeuten und zudem nicht in sauberer Form erhalten werden konnte.

Im Folgenden wurde versucht, die aus der Verseifung von 11 resultierende racemische Säure 40ab in Enantiomere zu spalten, um diese zur Konfigurationsbestimmung von 32 zu nutzen. Versuche der klassischen Racematspaltung^{40a)} mit Cinchonidin, Strychnin und Bruzin schlugen ebenso fehl, wie mit (S)-Methylbenzylamin^{40b)} 42. Es konnten jedoch die diastereomeren (S)-Methylbenzylamide 43 und 44 nach folgender Reaktionssequenz synthetisiert werden:

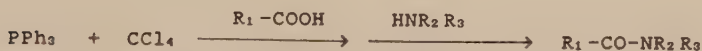


Die Ausbeuten der Reaktion zum Säurechlorid 41 waren sehr gering (< 10%). Die aus der Reaktion des Säurechlorids 41 mit dem Amin 42 resultierenden Amide 43 und 44 konnten säulenchromatographisch getrennt werden. Aufgrund der schlechten Ausbeuten der obigen Reaktionssequenz wurde nach Wegen zur direkten Synthese der Amide 43 und 44 aus der Norbornensäure 40ab und dem Benzylamin 42 gesucht.

2.8.1 Versuche der Synthese der Amide 43 und 44 aus der Dimethylnorbornensäure 40ab und dem Methylbenzylamin 42

Recht erfolgversprechend erschienen die Amidsynthesen nach *Barstow* und *Hruby*¹¹⁾, die nachfolgend dargestellt sind.

a)



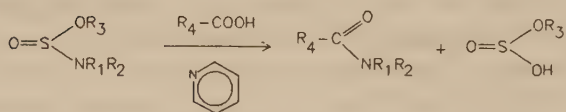
b)



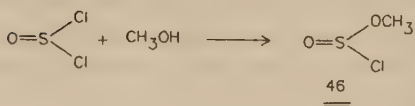
Mit Benzoesäure 45 und (S)-Methylbenzylamin 42 konnten Ausbeuten von 60% nach Schema a) und 85% nach Schema b) des entsprechenden Amids erreicht werden. Bei der analogen Reaktion zwischen der Norbornensäure 40ab und dem Amin 42 konnten die gewünschten Amide 43 und 44 wohl dünnschichtchromatographisch detektiert, aber nicht isoliert werden. Versuche, das Amin 42 mit dem Methylester 11 zu acylieren, schlugen ebenfalls fehl¹²⁾.

2.8.2 Versuche der Synthese der Amide 43 und 44 aus der Dimethylnorbornensäure 40ab und dem aktivierten Methylbenzylamin 42

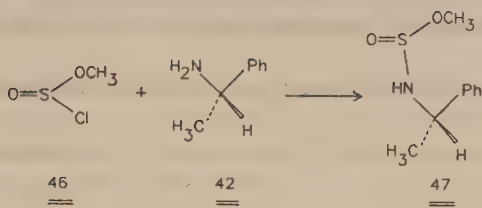
Von Thionamidsäureestern ist bekannt, daß sie in Pyridin glatt von Carbonsäuren unter Bildung der entsprechenden Amide hydrolysiert werden⁴³⁾.



Nach Voss und Blanke⁴⁴⁾ konnte Sulfinsäuremethylesterchlorid 46 aus Thionylchlorid durch Alkoholyse mit Methanol synthetisiert werden.



Die Bildung des Methylbenzyl-thionamidsäuremethylester 47 nach Zinner⁴⁵⁾ aus dem Chlorid 46 und dem Amin 42, nach folgendem Schema, konnte durch ¹H-NMR-Spektren nachgewiesen werden.



Hierbei stellt das Thionamid 47 einen der ersten Vertreter der Substanzgruppe der Monoalkylthionamidsäureester dar, von denen bekannt ist, daß sie im Gegensatz zu den Dialkylthionamidsäureestern sehr unbeständig sind. Folglich war es nicht verwunderlich, daß sich das Thionamid 47 allen Isolationsversuchen entzog.

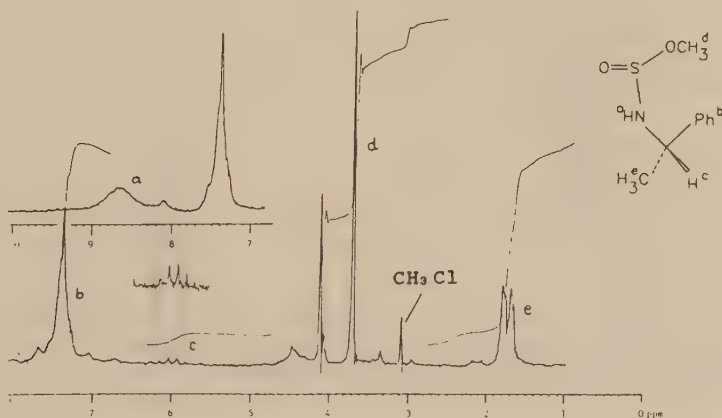


Abb. 2.18: ¹H-NMR - Spektrum von 47 (CDCl₃, 60 MHz)

2.8.3 Versuche der Amidsynthese aus der Dimethylnorbornensäure 40ab und dem aktivierten Methylbenzylamin 48

2.8.3.1 Synthese des N-Isopropyl-(S)-methylbenzylamins 48

Durch reduktive Alkylierung⁴⁶⁾ wurde das (S)-Methylbenzylamin 42 in das N-Isopropyl-(S)-methylbenzylamin 48 überführt.

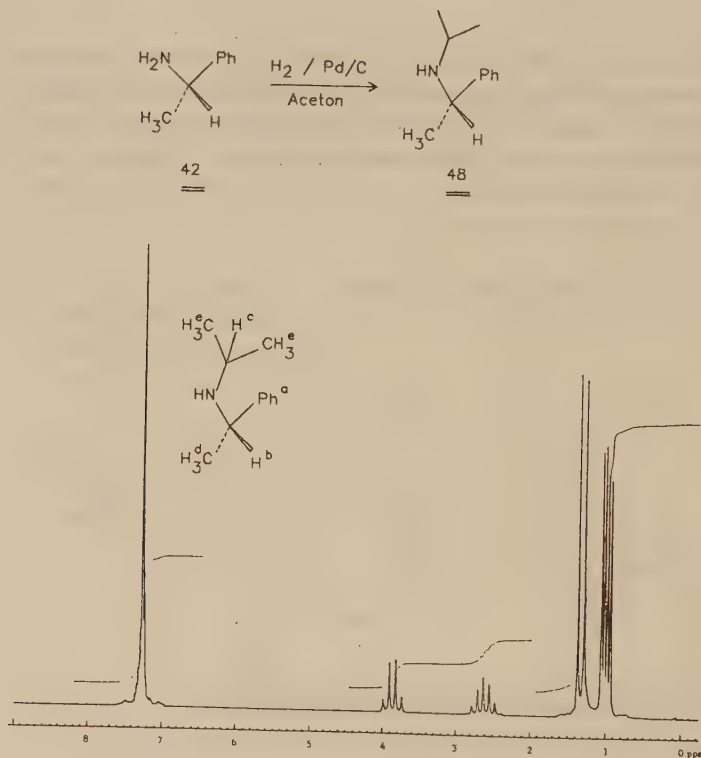


Abb. 2.19: $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum von 48 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.23)

2.8.3.2 Synthese des N-Isopropyl-(S)-methylbenzyl-
thionamidsäuremethylesters 49

Durch Umsetzung des Amins 48 mit dem Chlorid 46, entsprechend der Reaktion von 42 und 46, wurde das Thionamid 49 erhalten.

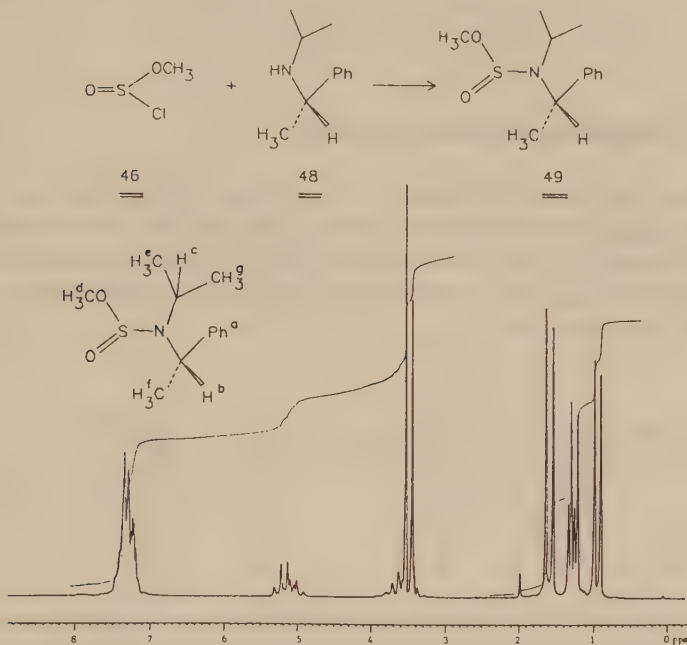
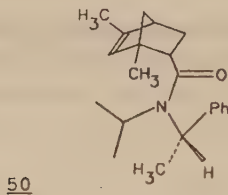


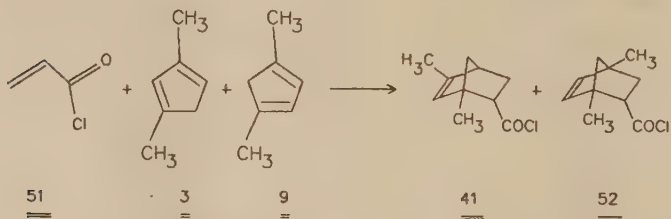
Abb. 2.20: $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum von 49 (CDCl₃, 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.24)

Entgegen den Erwartungen war das Amid 50 nicht durch Hydrolyse des Thionamids 49 mit der Säure 40ab in Pyridin zugänglich.



2.8.4 Synthese der Amide 43 und 44

Nachdem die direkte Synthese der Amide 43 und 44 aus der Säure 40ab erfolglos blieb, wurde versucht, das Norbornensäurechlorid 41 durch die Diels-Alder Reaktion von Acrylsäurechlorid 51 mit Dimethylcyclopentadien nach folgendem Schema herzustellen:



Das benötigte Acrylsäurechlorid 51 wurde aus Acrylsäure und Benzoylchlorid synthetisiert⁴⁷⁾. Im Reaktionsgemisch der stark exothermen Diels-Alder Reaktion konnten die Säurechloride 41 und 52 ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen und deren prozentuales Verhältnis, 41/52, gaschromatographisch zu 85/15 bestimmt werden. Die Trennung von 41 und 52 war nicht möglich. Die Reaktion des Säurechloridgemischs 41+52 mit (S)-Methylbenzylamin 42 lief in Dioxan⁴⁸⁾ glatt zu einem Gemisch verschiedener Amide, aus denen 43 und 44 säulenchromatographisch gewonnen werden konnten, ab.

2.8.5 Versuche zur Spaltung der Amide 43 und 44

Um die Amide 43 und 44 den entsprechenden enantiomeren Säuren 40a und 40b zuordnen zu können, wurde versucht, die beiden Amide zu spalten.

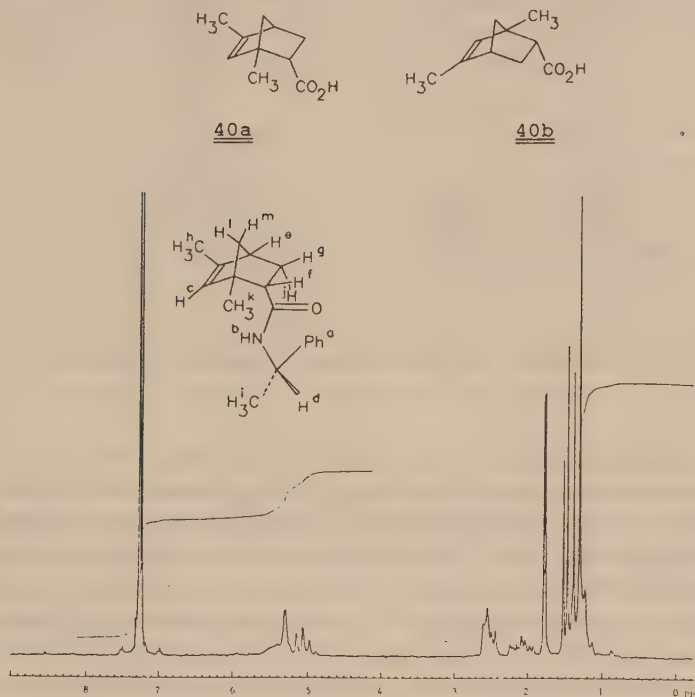


Abb. 2.21: $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum von 43 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.19)

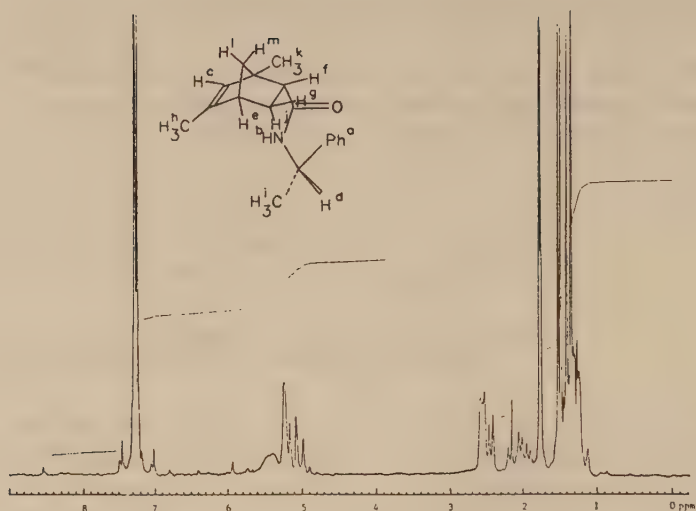
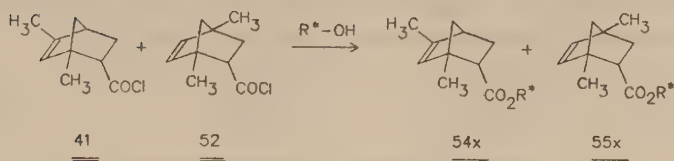


Abb. 2.22: ^1H -NMR - Spektrum von 44 (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.19)

Die Amidspaltung wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Dabei erwiesen sich die Amide 43 und 44 gegenüber den verwendeten Säuren und Basen, unter den gewählten Reaktionsbedingungen, als inert. Sie wurden weder von verdünnten Mineralsäuren⁴⁹⁾ noch von konz. Salzsäure⁵⁰⁾ oder einem Gemisch konz. Salzsäure/Eisessig⁵¹⁾ in der Siedehitze hydrolysiert. Ebenso erfolglos blieben Versuche bei Raumtemperatur mit NaOH- bzw. KOH-Lösungen⁵²⁾ verschiedener Konzentrationen. Bei diesen Experimenten wurde wegen der damit verbundenen Isomerisierungsgefahr auf erhöhte Reaktionstemperaturen verzichtet. Auch die Amidspaltung nach Vaughan⁵³⁾ mit dem stärkeren Nukleophil $^- \text{OOH}$ erbrachte keine positiven Ergebnisse.

2.8.6 Synthese der Dimethylnorbornensäure-borneolester 54a
und 55a und der Dimethylnorbornensäure-s-butylester 54b
und 55b

Um der Grundidee, der Trennung der enantiomeren Norbornensäuren 40a und 40b treu zu bleiben, wurden Ester der beiden enantiomerenreinen Alkohole, (-)-Borneol 53a und (+)-sek.-Butylalkohol 53b, nach folgendem Reaktionsschema synthetisiert³⁴⁾:



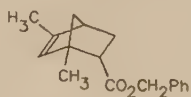
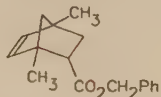
x = a, R* = (-)-Borneyl ; x = b, R* = (+)-s-Butyl

Die Produkte bestanden aus Gemischen der 1,4- bzw. 1,5-Dimethylnorbornensäureester. Im Fall der (+)-s-Butylester 54b und 55b war die gaschromatographische Trennung dieser Isomeren, jedoch nicht die Trennung der zugehörigen Diastereomeren, möglich. Vor entsprechenden Trennoperationen (Säulen- und Dünnschichtchromatographie) wurde versucht, die Ester zu verseifen. Beide Estergemische, 54a+55a und 54b+55b, erwiesen sich als ebenso säure- und basestabil wie die Amide 43 und 44. Von verd. Mineralsäuren, konz. Salzsäure (mit und ohne Eisessig) wurden die Ester in der Siedehitze nicht angegriffen. Gleiches galt für Alkalihydroxydlösungen bei Raumtemperatur, auch hier wurde, wegen der Gefahr der Racemisierung, auf erhöhte Reaktionstempera-

turen verzichtet. Die Esterspaltung wurde ebenso erfolglos mit KOH + 18-Krone-6 in Benzol⁵⁵⁾ und mit Methylsulfonsäure in Essigsäure⁵⁶⁾ versucht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf eine weitere Trennung der Ester-iso- bzw. -diastereomere verzichtet.

2.8.7 Synthese der Dimethylnorbornensäurebenzylester 57 und 58

Entsprechend dem vorhergehenden Reaktionsschema wurden die Säurechloride 41 und 52 mit Benzylalkohol 56 zu den beiden Dimethylnorbornensäureestern 57 und 58 umgesetzt.

5758

Durch eine HPLC-mäßige Racematspaltung über eine Cellulose-triacetat-Säule konnten die enantiomeren Benzylester 57(+) und 57(-) durch mehrfaches Antrennen angereichert werden. In der (-)-Fraktion befand sich zusätzlich der größte Teil des 1,4-Dimethylnorbornensäureesters 58. Der Ester 57(+) wurde mit verdünnter NaOH-Lösung verseift.

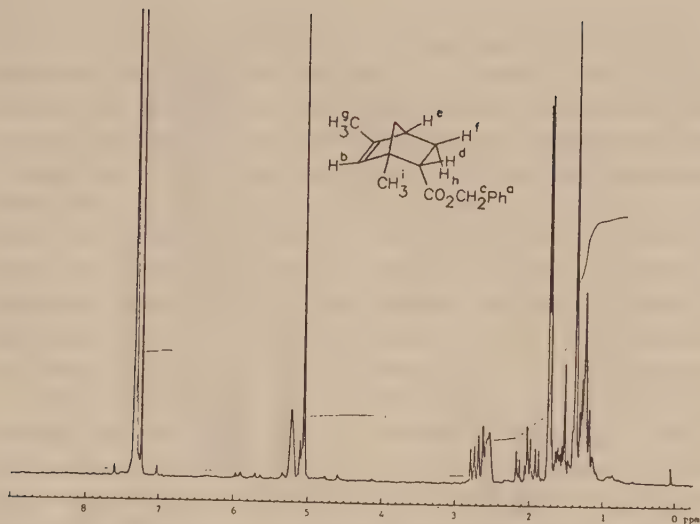


Abb. 2.23: ^1H -NMR - Spektrum von 57(+) (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.34)

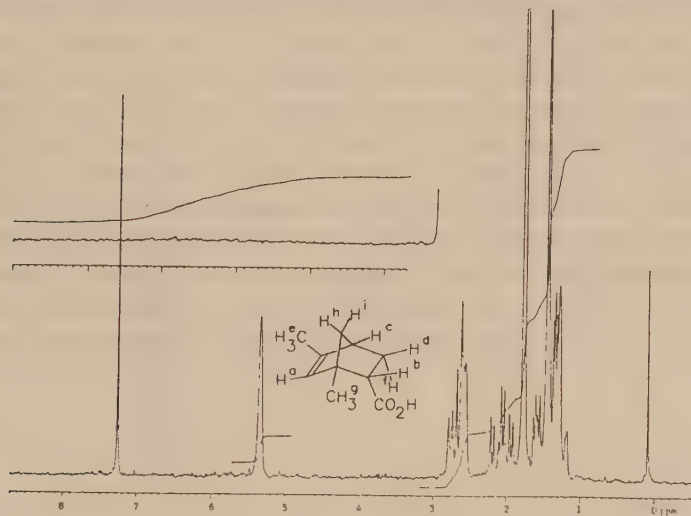


Abb. 2.24: ^1H -NMR - Spektrum von 40ab (CDCl_3 , 80 MHz)
(Chem. Verschiebungen und Kopplungs-Konst. s. 6.2.18)

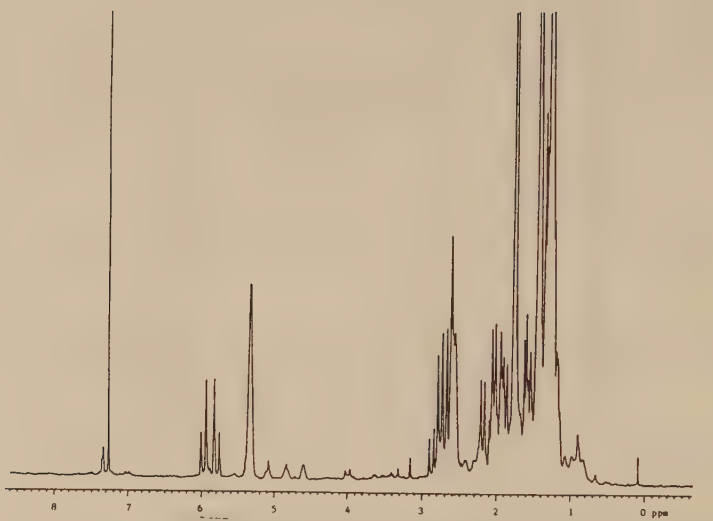


Abb. 2.25: ^1H -NMR - Spektrum von 40b (CDCl_3 , 80 MHz)

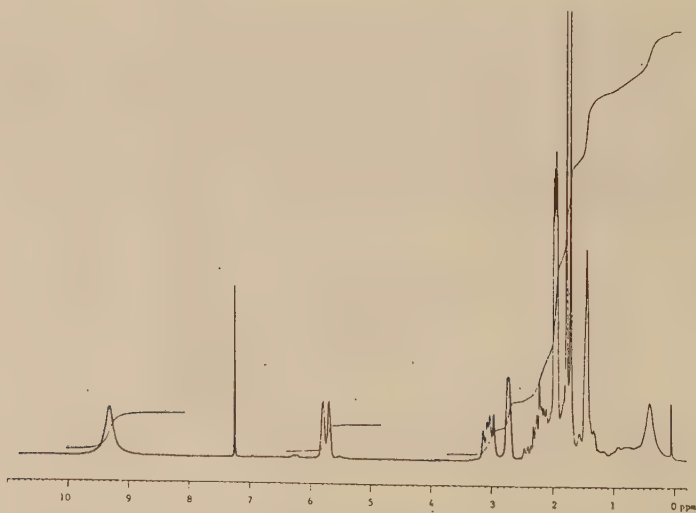


Abb. 2.26: Shiftversuch mit 40ab, $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (CDCl_3 , 80 MHz)

Durch Ansäuern mit verd. HCl-Lösung konnte die Säure 40b generiert werden. Die Abbildung 2.26 zeigt, daß durch die Zugabe des chiralen Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ zu einer CDCl_3 -Lösung der racemischen Säure 40ab, eine Aufspaltung der ^1H -NMR-Signale erreicht werden konnte. Aus der Signalintensität ist deutlich zu erkennen, daß die beiden Enantiomeren im Verhältnis von 1/1 vorliegen. Um diese Methode zur Bestimmung der Konfiguration der aus dem Abbau von 32 gewonnenen Säure 40a zu nutzen, wurde eine CDCl_3 -Lösung von 40a portionsweise (je 5 mg) zweimal mit dem Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ versetzt. Hierdurch wurde eine Tieffeld-Verschiebung der Signale aber keine Aufspaltung erreicht. Hieraus konnte auf ein im Rahmen der ^1H -NMR-Untersuchung enantiomerenreines Vorliegen von 40a geschlossen werden. Da die Säure 40a nicht rein dargestellt werden konnte, ist das Signal des vinylischen Protons, das nicht von anderen Signalen gestört wird, von besonderem Interesse. Um die Frage zu beantworten, ob die Säure 40a mit der Säure 40b, aus der Verseifung des (+)-Benzylesters 57(+), identisch war, wurde eine CDCl_3 -Lösung von 40b zur CDCl_3 -Lösung von 40a + $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ portionsweise zudosiert. Danach zeigte sich ein zweites weniger Tieffeld-verschobenes vinylisches Signal, dessen Intensität durch weitere Zugabe der 40b-Lösung gesteigert werden konnte (s. Abb.: 2.27). Vorversuche mit leicht angereicherter Säure 40b hatten ergeben, daß die Signale dieses Enantiomeren durch $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ weniger stark Tieffeld-verschoben wurden, als die des entsprechenden Enantiomers. Damit wurde demonstriert, daß es sich bei 40a und 40b um ein Enantiomerenpaar handelt.

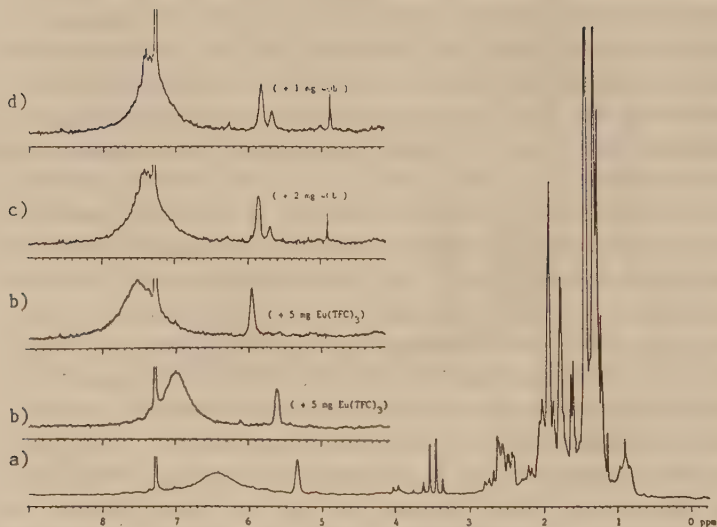
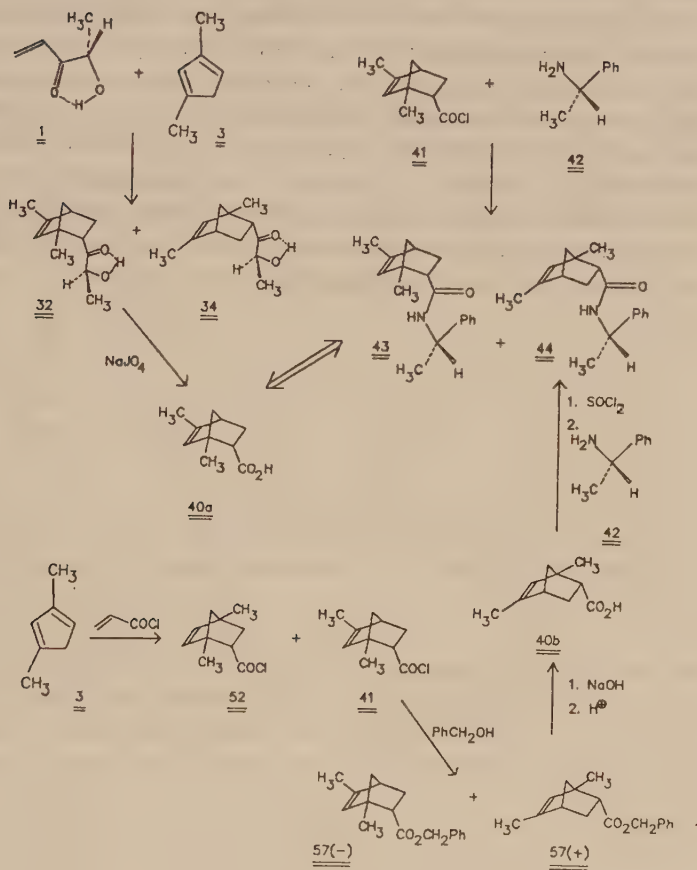


Abb. 2.27: Shiftversuch mit 40a, $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (CDCl_3 , 80 MHz)

- a) ohne Shiftreagenz
- b) mit Shiftreagenz
- c) (b) + ca. 2mg 40b
- d) (c) + ca. 1mg 40b

Abb. 2.28: Konfigurationsbestimmung



Die Säure 40b wurde anschließend, in schon beschriebener Weise (s. Punkt 2.8), über das Säurechlorid 41 in das entsprechende (S)-Methylbenzylamid überführt, das dünn-schichtchromatographisch und ^1H -NMR-mäßig als Amid 44 identifiziert wurde. Zwangsläufig ist die aus der Abbau-reaktion gewonnene Säure 40a mit dem Amid 43 verknüpft. Um diese Zuordnung zu veranschaulichen, ist dieser Teil der Konfigurationsbestimmung in der Abbildung 2.28 dargestellt. Beide Amide 43 und 44 wurden röntgenstrukturanalytisch, zur Bestimmung der relativen Konfiguration an C_2 im Vergleich zur bekannten (S)-Konfiguration an C_{11} , untersucht. Diese Arbeiten⁵⁸⁾ lieferten in beiden Fällen Datensätze, die allen Versuchen einer Strukturzuordnung widerstanden. An dieser Stelle wurde der Versuch der Bestimmung der absoluten Konfiguration von 32 abgebrochen.

3. Optische Induktion aus experimentellen Daten

Die Diels-Alder Reaktion zwischen 4-Hydroxypenten-3-on 1 und 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 wurde bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die gaschromatographischen Produktanalysen sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Summe der drei beobachteten Diels-Alder Produkte wurde gleich 100% gesetzt und als innerer Standard benutzt.

Tab. 3.1:

Optische Induktion aus prozentualen Produktanteilen

VNr	T/°C	[<u>32</u>]	[<u>33</u>]	[<u>34</u>]	[<u>32</u>]/[<u>34</u>]
1	25	80.0	5.6	14.4	
2	25	79.2	6.1	14.7	5.47/1
3	0	82.2	5.3	12.5	
4	0	82.4	5.2	12.4	6.61/1
5	-20	83.0	4.9	12.1	
6	-20	82.9	5.2	11.9	6.91/1

Aus den Werten ist eine deutliche optische Induktion zu erkennen, wobei erwartungsgemäß die Induktion mit fallender Temperatur zunimmt.

Die obigen Daten müssen mit den Ergebnissen von *Berlage*^(*) verglichen werden, der bei der Umsetzung des unsubstituierten Cyclopentadiens 2 mit 1 bei 0 °C ein Diastereomeren-Verhältnis von 3.5/1 erhielt.

Tab. 3.2: Differenzen der diastereomeren Übergangszustände

T/K	K/T	$\frac{[32]}{[34]}$	$\ln\left(\frac{[32]}{[34]}\right)$
298.15	0.003354	5.47	1.70
273.15	0.003661	6.61	1.89
253.15	0.003950	6.91	1.93

Das Verhältnis $\frac{[32]}{[34]}$ gibt direkt das Verhältnis der konkurrierenden Geschwindigkeitskonstanten an. Trägt man die Logarithmen der Temperaturabhängigkeit dieses Quotienten gegen $1/T$ auf, dann entspricht die Steigung der resultierenden Gerade direkt der Differenz der konkurrierenden Prozesse.

$$k_{32}/k_{34} = [A_{32} \exp(-E_{A32}/RT)]/[A_{34} \exp(-E_{A34}/RT)] \quad (3.1)$$

$$= A_{32}/A_{34} \exp(-\Delta E_A/RT) \quad (3.2)$$

$$\ln(k_{32}/k_{34}) = \ln(A_{32}/A_{34}) - \Delta E_A/RT \quad (3.3)$$

Mit den Daten der Tabelle 3.2 ergibt sich ein ΔE_A -Wert von 0.78 ± 0.27 kcal/mol. Macht man die vereinfachende Annahme, daß die konkurrierenden Prozesse vergleichbare A-Faktoren haben, dann vereinfacht sich die Beziehung (3.3) zu

$$\ln(k_{32}/k_{34}) = -\Delta E_A/RT \quad (3.4)$$

was bedeutet, daß die Ausgleichsgerade durch den Koordinatenursprung verlaufen muß. Mit dieser Annahme gewinnt die Aussage über die Differenz der konkurrierenden Aktivierungsenergien erheblich an Glaubwürdigkeit ($\Delta E_A = 1.0 \pm 0.03$ kcal/mol) und erlaubt einen Vergleich mit dem

Ergebnis von **Berlage**¹⁸⁾ ($\Delta E_A = 0.7 \text{ kcal/mol}$).

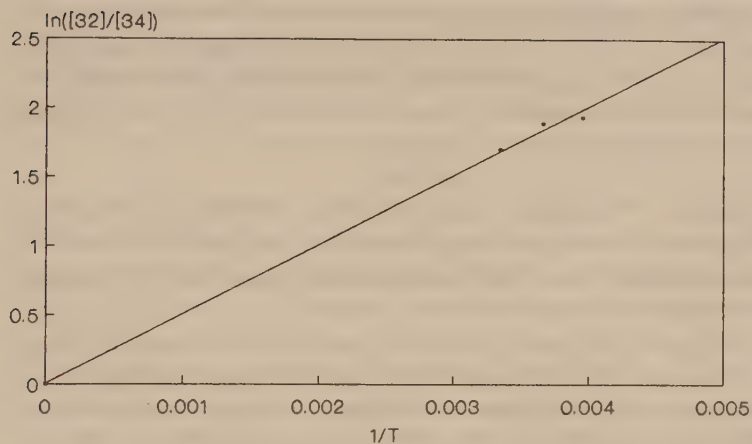


Abb. 3,1: Auftragung von $\ln([32]/[34])$ gegen $1/T$ zur Bestimmung von ΔE_A .

4. Kraftfeld-Rechnungen

In diesem Kapitel soll analysiert werden, in wieweit Kraftfeld-Rechnungen die experimentellen Befunde beschreiben können, wobei insbesondere die in der Einleitung aufgrund von Modellbetrachtungen aufgestellten Hypothesen bezüglich des Einflusses einer Methylgruppe in 1-Position des Cyclopentadien überprüft werden sollen.

Für die Rechnungen wurde das MM2-Kraftfeld in der erweiterten Bochumer Version verwendet, das auch die Berechnung konjugierter π -Bindungssysteme ohne den Rückgriff auf quantenmechanische Näherungen erlaubt.

Mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen können Bildungsenthalpien von Kohlenwasserstoffen (für die gute Parametersätze zur Verfügung stehen) mit einem Fehler von ± 1 kcal/mol berechnet werden. Verglichen auch mit den aufwendigsten quantenmechanischen Methoden (Fehler ± 2.5 kcal/mol) ist eine solche Genauigkeit traumhaft. Trotzdem muß aber die Frage gestellt werden, ob diese Methode zur Lösung des gestellten Problems überhaupt hinreichend ist. Wir interessieren uns für Reaktionen, bei denen sich die Übergangszustände um weniger als 1 kcal/mol unterscheiden, also um Differenzen, die im Fehlerbereich unserer Rechenmethode liegen.

Die konzeptionelle Grundlage dieser Arbeit war die Überlegung, daß nur dann mit Hilfe der optischen Induktion Aussagen über die Geometrie des Übergangszustands gemacht werden können, wenn wir sehr kleine Störungen betrachten. Nur dann ist gewährleistet, daß der Mechanismus der Reaktion aufgrund der Störung nicht "umkippt". Darüber hinaus sind Konkurrenzexperimente grundsätzlich nur im Bereich vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeiten aussagekräftig, wie die Daten der Tabelle 4.1 zeigen.

Tab. 4.1: Abhängigkeit der Produktverhältnisse von $\Delta\Delta G^*$ bei verschiedenen Temperaturen

$\Delta\Delta G^*/\text{kcal/mol}$	Reaktionstemperatur in °C		
	-20	0	25
0.5	2.7	2.5	2.3
1	7.3	6.3	5.4
2	53.3	39.8	29.2
3	388.5	251.1	158.0
4	2835.2	1584.1	854.1

Unsere Analyse läuft also auf den Vergleich von Isomeren (Grund- und Übergangszuständen) hinaus, die sich nur geringfügig unterscheiden, wobei der Absolutbetrag der Bildungsenthalpie der einzelnen Isomere ohne Interesse ist. Was zählt, ist ausschließlich der Energieunterschied zwischen diesen Substanzen, wobei wir die Fragestellung noch weiter einschränken und nur den Unterschied in den nicht-bindenden Wechselwirkungen betrachten. Alle Energiebeiträge, die die Bindungen betreffen, bleiben gleich und gehen nicht in die Analyse ein. Die Situation ist einer Konformationsanalyse vergleichbar, wo wir mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen überprüfbar Differenzen von wenigen cal angeben können.

4.1 Grundzustände

Im Hinblick auf die anhaltende Verwirrung bezüglich der Bedeutung der Grundzustands-Konformation von 1, für die beobachtete optische Induktion, sollen zunächst die Bildungsenthalpien der cisoiden und transoiden Konformeren des Dienophils berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tab. 4.2: Berechnete Bildungsenthalpien cisoider und transoider Konformationen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen in kcal/mol

Torsionswinkel in °

R

ΔH°

3-4-5-12

1-2-3-4

2-3-4-5

cisoid

H a) -61.36

0.00

b) -61.36

0.00 -179.98

c) -61.36

-0.03 179.98 179.97

CH₃ a) -70.03

1.74

b) -70.24

39.28 173.38

c) -70.49

-1.57 179.76 158.88

CH(CH₃)₂ a) -82.11

6.23

b) -82.19

6.18 170.11

c) -82.59

-0.73 177.24 161.81

C(CH₃)₃ a) -86.34

4.85

b) -87.50

38.67 150.50

c) -89.92

-13.26 177.69 143.44

transoid

H a) -62.46

0.00

b) -62.46

0.00 0.00

c) -62.46

0.00 -0.12 -179.91

CH₃ a) -69.33

-2.09

b) -70.66

5.89 -22.79

c) -71.16

-2.77 4.22 155.52

CH(CH₃)₂ a) -81.72

-47.41

b) -82.97

36.73 -25.60

c) -83.24

-1.52 -1.90 159.37

C(CH₃)₃ a) -81.56

5.11

b) -87.69

3.94 -45.51

c) -89.99

-13.08 -3.76 143.09

a) 1-2-3-4 fixiert auf 180° bzw. 0°

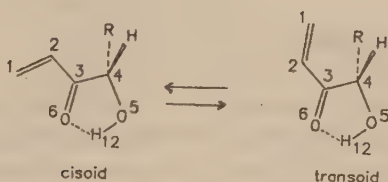
b) 2-3-4-5 fixiert auf 180°

c) keine fixierten Diederwinkel

Wie Tabelle 4.2 zeigt, besitzt das Dienophil 1 praktisch in der cisoiden und transoiden Konformation die gleiche Bildungsenthalpie. Beim Grundkörper ($R = H$) besteht eine Präferenz für die transoide Konformation von ca. 1kcal/mol, die jedoch gegen Null geht, wenn der Substituent R sterisch anspruchsvoller wird ($R = t\text{-Butyl}$).

Entgegen der Aussage der Literatur¹⁶⁾ wird die Übergangszustandsgeometrie des Dienophils 1 nicht durch die Grundzustandskonformation beeinflusst.

Wie unter Kap. 1.4 dargelegt wurde, dürfte die Wasserstoffbrückenbindung zwischen H_{12} und O_6 der Carbonylgruppe für die beobachtete optische Induktion von entscheidender Bedeutung sein. Dank dieser Bindung besitzt das Dienophil zwei Seiten, die eine unterschiedliche sterische Abschirmung zeigen und die damit unterschiedlich schnell mit dem Dien reagieren sollten.



Für die korrekte Modellierung der Reaktion des Dienophils 1 ist die richtige Beschreibung der obigen Wasserstoffbrückenbindung daher essentiell. Das MM2-Kraftfeld kennt den Bindungstyp der Wasserstoffbrückenbindung nicht. Allinger⁹⁹⁾ hatte gehofft, diese Bindung über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu erfassen. Ob diese Behandlung der Wasserstoffbrücken ausreicht, wurde jedoch nicht näher untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde mangels genauer

Kenntnisse die extreme Annahme gemacht, daß der Torsionswinkel 2-3-4-5 auf 180° eingefroren ist, sodaß alle berechneten Induktionen maximale Werte darstellen. Es wurden keine Berechnungen dazu angestellt, wie überzogen die obige Annahme ist und welche Konsequenzen eine realistische Torsionsbarriere für den Bindungswinkel 2-3-4-5 hätte.

Eine weitere kritische Torsionsbarriere stellt der Diederwinkel 1-2-3-4 dar. In der Originalversion des MM2-Kraftfelds²¹⁾ ist für dieses Potential nur ein rechentechnischer Wert eingesetzt, der keinen Bezug zur Realität hat. In der in dieser Arbeit verwendeten Bochumer Version des Kraftfelds²²⁾ ist dieses Potential auf 4.0 kcal/mol festgesetzt worden, wobei sich die Parametrisierung auf die bis zum Jahre 1981 veröffentlichten Literaturwerte stützt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde kein Versuch unternommen, durch Berücksichtigung neuerer Literaturwerte, eine zusätzliche Absicherung der Parametrisierung zu erreichen.

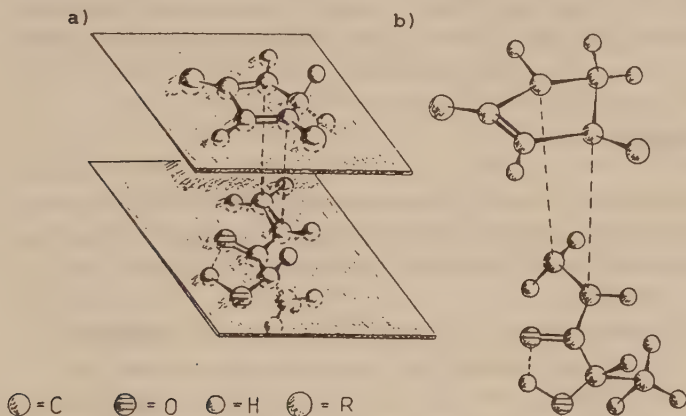
4.2 Übergangszustände

Grundlage aller enantioselektiven Diels-Alder Reaktionen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen ist das substantielle Torsionspotential der die beiden π -Bindungen verbindenden Einfachbindung (1-2-3-4 in 1). Dieses Potential wird im Verlauf der Diels-Alder Reaktion zu einem normalen C-C-Potential mit dreizähliger Achse abgebaut. Genaue Aussagen zu diesem Potential im Übergangszustand der Reaktion könnten nur aus quantenmechanischen Rechnungen gewonnen werden. Da Aussagen hierzu nicht vorliegen, wurden die Rechnungen in drei Varianten ausgeführt:

a) π -Modell

Hier wurde der Übergangszustand als π -Komplex aus dem jeweiligen Dien und dem Dienophil 1 modelliert (s. Abb. 4.1 a), wobei der Bindungsabstand zwischen 1.8 und 3.7 Å variiert wurde. Die Geometrie des Komplexes wurde so gewählt, daß die Komponenten in zwei parallelen Ebenen angeordnet sind, die sich senkrecht zur Ebene der π -Bindungen aufeinander zu bewegen. Die Komponenten wurden in Bezug auf die Kraftfeld-Rechnungen wie die entsprechenden Edukte behandelt.

Abb. 4.1:



b) σ -Modell

Im σ -Modell wurden, ausgehend von den Reaktionsprodukten, die Bindungslängen der neuen σ -Bindungen zwischen 1.8 und 3.7 Å verändert, wobei aber die Komponenten in Bezug auf die Kraftfeldrechnungen wie das Reaktionsprodukt beschrieben wurden (s. Abb. 4.1 b). In allen Modellen wurde die Energie der sich knüpfenden bzw. sich lösenden Bindungen

gleich Null gesetzt, was bedeutet, daß die Rechnungen vom Ansatz her nicht die Bindungsenergie der Übergangszustände, sondern willkürliche Bezugsgrößen beschreiben, die nur beim Vergleich isomerer Moleküle Auskunft über deren Energieunterschiede liefern. Der Einfachheit halber wird hier die aus dem Kraftfeld-Ansatz resultierende "sterische Energie" FSE verwendet, die nicht mit der Spannungsenergie verwechselt werden sollte. Die Spannungsenergie ergibt sich durch Vergleich der tatsächlichen Bildungsenthalpie eines Moleküls mit einem hypothetischen "spannungsfreien Referenzmolekül". Die "sterische Energie" FSE ist dagegen die Summe der aus dem Potentialansatz des Kraftfelds resultierenden Energien, und diese Potentiale sind auch für spannungsfreie Moleküle nicht zwingend Null. Auch bei spannungsfreien Molekülen sind bei Raumtemperatur erhebliche Anteile angeregter Schwingungszustände populiert.

c) σ - π -Modell

In diesem Modell wurden gemittelte Parameter aus π - und σ -Modell verwendet. Ansonsten wurde auch hier der Abstand der reagierenden Zentren zwischen 1.8 und 3.7 Å variiert.

Eine wichtige Größe bei der Analyse des Übergangszustands stellt der Abstand der reagierenden Zentren dar. Kleine Änderungen haben auf die Energie des Übergangszustands extrem große Konsequenzen. Wie sieht es hier mit unserer Analyse relativer "sterischer Energien" aus? Ausgangspunkt ist hier die von **Berlage** und **Roth**¹⁸⁾ vorgenommene Analyse der optischen Induktion unterschiedlich substituierter Dienophile. Wie in Abbildung 1.2 gezeigt, fällt die Induktion mit zunehmendem Abstand von Dien und Dienophil ab, um bei einem Abstand von ca. 4 Å die Nullgrenze zu erreichen. Auf der anderen Seite zeigt die Abstands-Funktion der Induktion, im Bereich der Übergangs-

zustands-Geometrie 2.2 - 2.4 Å, einen sehr flachen Verlauf, der von der Größe der die Induktion auslösenden Gruppe weitgehend unabhängig ist. Damit wird deutlich, daß die Natur der Analyse nicht an die exakte Geometrie des Übergangszustands gebunden ist. In der vorliegenden Arbeit wurde für Vergleichszwecke einheitlich der Abstand von 2.25 Å gewählt.

In den Tabellen 4.3 - 4.5 sind die Ergebnisse der Kraftfeld-Rechnungen zusammengestellt, wobei jeweils die Diels-Alder Reaktionen von 1 mit Cyclopentadien 2 (ÜZ4a bis ÜZ7a), 1-Methylcyclopentadien 4 (ÜZ4b bis ÜZ7b) und 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 (ÜZ4c bis ÜZ7c) betrachtet werden. Zum experimentellen Hauptprodukt führende Übergangszustände werden mit ÜZ4 und ÜZ5, die zum Nebenprodukt führenden mit ÜZ6 und ÜZ7 klassifiziert. Bei allen Rechnungen wurde der Diederwinkel 2-3-4-5 auf 180° fixiert, d.h., es wurde unterstellt, daß die Wasserstoffbrücke einen planaren fünfgliedrigen Ring erzwingt. Da unsere Kenntnis über die Höhe des Torsionspotentials α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen unsicher ist (s. oben), wurden zwei Versionen berechnet; einmal mit einer unendlich großen Torsionsbarriere (1-2-3-4 = fixiert) und zum anderen mit den zuvor diskutierten Barrieren (1-2-3-4 = nicht fixiert).

Tab. 4.3: "Sterische Energien" der Norbornen-Derivate auf der Basis des n-Modells in kcal/mol

Winkel 1-2-3-4 auf 180 Grad fixiert					Winkel 1-2-3-4 nicht fixiert			
a) 2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)a u. (2R)a								
d/A	024a	026a	025a	027a	024a	026a	025a	027a
1.80	43.143	46.829	45.586	42.875	42.620	43.462	45.536	42.019
2.00	32.531	35.668	34.865	32.482	32.183	32.945	34.835	31.519
2.15	26.527	29.189	28.674	26.643	26.290	26.953	28.665	25.608
2.25	23.345	25.674	25.329	23.563	23.169	23.760	25.320	22.468
2.30	21.977	24.137	23.868	22.237	21.830	22.377	23.849	21.148
2.50	17.809	19.291	19.299	18.207	17.741	18.121	19.167	17.065
2.70	15.191	16.182	16.445	15.821	15.303	15.518	16.084	14.629
2.90	14.074	14.408	14.684	14.617	14.042	14.102	14.246	13.350
3.20	13.573	13.380	14.070	14.160	13.463	12.799	13.116	12.779
3.70	14.006	13.620	14.429	14.573	13.745	13.543	13.057	13.111
b) 1-Methyl-2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)b und (2R)b								
d/A	024b	026b	025b	027b	024b	026b	025b	027b
1.80	45.363	53.812	46.242	43.737	43.583	45.598	46.241	43.181
2.00	33.873	41.562	34.903	32.696	32.564	34.507	34.896	32.034
2.15	27.209	34.165	28.297	26.386	26.234	28.050	28.280	25.639
2.25	23.605	30.007	24.710	23.016	22.826	24.539	24.679	22.208
2.30	22.038	28.143	23.137	21.557	21.339	23.010	23.097	20.726
2.50	17.150	21.970	18.204	17.064	16.743	18.182	18.106	16.117
2.70	13.984	17.575	15.399	14.389	13.923	15.049	14.787	13.317
2.90	12.401	14.619	13.406	13.047	12.414	13.210	12.837	11.829
3.20	11.827	12.314	12.534	12.593	11.724	11.474	11.652	11.117
3.70	12.408	12.101	13.076	13.232	12.123	12.162	11.679	11.560
c) 1,5-Dimethyl-2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)c und (2R)c								
d/A	024c	026c	025c	027c	024c	026c	025c	027c
1.80	43.825	52.265	46.451	42.198	41.936	43.479	46.435	41.578
2.00	32.360	40.052	35.109	31.134	31.164	33.114	35.092	30.444
2.15	25.721	32.685	28.451	24.772	24.828	26.665	28.437	24.038
2.25	22.121	28.548	24.808	21.365	21.422	23.162	24.301	20.596
2.30	20.561	26.693	23.202	19.694	19.944	21.635	23.196	19.111
2.50	15.683	20.635	18.141	15.356	15.353	16.823	16.072	14.458
2.70	12.669	16.156	14.665	12.626	12.518	13.718	14.613	11.849
2.90	11.081	13.207	13.011	11.310	10.979	11.846	12.462	10.142
3.20	10.432	10.944	11.770	10.774	10.288	10.642	10.547	9.461
3.70	11.082	10.720	11.992	11.502	10.769	10.727	10.102	9.442

Tab. 4.4: "Sterische Energien" der Norbornen-Derivate auf der Basis des σ -Modells in kcal/mol

Winkel 1-2-3-4 auf 180 Grad fixiert					Winkel 1-2-3-4 nicht fixiert			
a) 2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)a u. (2R)a								
d/A	024a	026a	025a	027a	024a	026a	025a	027a
1.80	24.268	26.443	28.644	28.312	24.711	24.971	27.965	24.537
2.00	23.624	24.773	27.190	27.166	23.179	23.577	26.399	22.969
2.15	23.229	24.004	26.614	26.721	22.169	23.045	25.716	22.412
2.25	23.121	23.646	26.399	26.620	21.932	22.854	25.412	22.308
2.30	23.102	23.533	26.328	26.607	21.854	22.796	25.294	22.247
2.50	23.195	23.115	26.014	26.701	22.235	22.719	24.981	22.176
2.70	22.876	22.937	26.350	26.276	22.318	22.794	24.820	22.288
2.90	23.115	22.911	26.378	26.829	22.670	22.931	24.731	22.491
3.20	23.605	23.035	26.846	27.626	22.830	23.036	24.625	22.839
3.70	26.055	23.636	27.684	28.182	23.328	23.875	24.374	23.458
b) 1-Methyl-2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)b und (2R)b								
d/A	024b	026b	025b	027b	024b	026b	025b	027b
1.80	24.503	31.798	28.343	28.039	24.530	24.893	27.420	23.976
2.00	22.881	28.943	26.811	27.031	22.571	23.376	25.740	22.533
2.15	22.822	27.550	26.599	27.016	21.561	22.814	25.050	21.944
2.25	22.610	26.800	25.793	26.167	21.417	22.621	24.772	21.743
2.30	22.557	26.458	25.725	26.043	21.280	22.564	24.668	21.687
2.50	22.545	25.337	25.685	26.190	21.737	22.527	24.435	21.660
2.70	22.784	24.513	25.665	26.501	21.898	22.509	24.362	21.336
2.90	23.132	23.894	26.088	26.783	22.327	22.854	24.349	22.023
3.20	23.160	23.300	26.551	27.398	22.587	23.014	24.332	22.068
3.70	23.962	23.256	27.531	28.088	23.208	23.373	24.157	23.250
c) 1,5-Dimethyl-2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)c und (2R)c								
d/A	024c	026c	025c	027c	024c	026c	025c	027c
1.80	24.268	31.300	27.952	27.769	24.010	24.720	26.989	23.942
2.00	23.220	29.022	26.282	26.591	22.441	22.721	25.313	22.285
2.15	22.639	27.381	25.732	26.459	21.853	22.651	24.628	21.829
2.25	22.444	26.645	25.404	26.257	21.648	22.467	24.352	21.642
2.30	22.387	26.307	25.341	26.184	21.590	22.416	24.253	21.588
2.50	22.416	25.218	24.731	26.045	21.665	22.397	24.039	21.594
2.70	22.676	24.410	24.923	26.621	21.849	22.402	23.987	21.805
2.90	23.063	23.826	25.783	26.960	22.204	22.731	23.997	22.003
3.20	23.122	23.252	25.820	27.590	22.594	22.569	24.017	22.594
3.70	24.377	23.135	27.246	28.142	23.253	23.549	23.932	22.695

Tab. 4.5: "Sterische Energien" der Norbornen-Derivate auf der Basis des σ - π -Modells in kcal/mol

Winkel 1-2-3-4 auf 180 Grad fixiert					Winkel 1-2-3-4 nicht fixiert			
a) 2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)a u. (2R)a								
d/A	024a	026a	025a	027a	024a	026a	025a	027a
1.80	35.695	38.964	39.095	37.021	35.725	36.096	39.364	35.942
2.00	30.070	32.735	35.545	31.346	29.883	30.178	33.507	30.021
2.15	26.916	29.251	30.395	28.221	26.747	26.973	30.348	27.037
2.25	25.290	27.393	28.085	26.631	25.143	25.313	28.715	25.409
2.30	24.600	26.586	28.061	25.967	24.469	24.609	28.019	24.725
2.50	22.524	24.229	25.908	24.009	22.441	22.480	25.885	22.701
2.70	21.381	22.350	25.122	23.069	21.327	21.221	24.524	21.028
2.90	20.798	21.349	24.284	22.446	20.659	20.560	23.636	20.824
3.20	20.073	20.565	23.059	22.955	20.060	19.754	22.797	20.909
3.70	21.139	20.460	22.633	23.198	20.537	20.413	21.938	21.323
b) 1-Methyl-2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2s)b und (2R)b								
d/A	024b	026b	025b	027b	024b	026b	025b	027b
1.80	38.741	46.934	40.193	38.116	36.724	37.818	40.404	37.132
2.00	32.148	39.758	33.805	31.947	30.464	31.531	34.051	30.961
2.15	28.386	35.535	30.313	28.490	27.054	28.073	30.566	27.672
2.25	26.622	33.173	28.750	26.713	25.286	26.263	28.743	25.851
2.30	25.668	32.118	27.970	25.968	24.536	25.487	27.962	25.080
2.50	23.262	28.308	25.570	23.759	22.274	23.114	25.562	22.569
2.70	21.690	26.024	24.072	22.536	20.961	21.665	24.107	21.429
2.90	20.835	24.183	23.192	22.277	20.341	20.875	23.150	20.810
3.20	20.408	22.410	22.589	22.048	20.286	19.952	22.402	20.608
3.70	20.782	21.110	22.589	22.698	21.117	20.634	21.743	20.675
c) 1,5-Dimethyl-2-(Hydroxy-propanoyl)-norbornene (2S)c und (2R)c								
d/A	024c	026c	025c	027c	024c	026c	025c	027c
1.80	38.219	46.462	40.351	37.757	36.335	37.453	40.329	37.086
2.00	31.878	39.269	33.946	31.348	30.070	31.160	33.939	30.464
2.15	27.885	35.031	30.424	27.883	26.654	27.698	30.419	27.108
2.25	26.446	32.667	28.574	26.108	24.881	25.884	28.570	25.283
2.30	25.566	31.610	27.779	25.360	24.129	25.109	27.775	24.308
2.50	22.952	28.091	25.324	23.151	21.865	22.734	25.317	21.664
2.70	21.212	25.753	23.770	21.941	20.568	21.293	23.759	20.897
2.90	20.399	23.744	22.840	21.438	19.844	20.523	22.870	20.306
3.20	20.070	22.050	22.192	21.523	19.923	20.015	21.415	20.243
3.70	20.575	21.141	21.926	22.657	20.542	20.953	21.282	20.941

In den Tabellen 4.6 bis 4.8 sind die Ergebnisse der obigen Tabellen zusammengefaßt, wobei jeweils die Differenzen der "sterischen Energien" der cisoiden und transoiden Übergangszustands-Modelle in Abhängigkeit vom Bindungsabstand der Komponenten aufgelistet sind. Zur besseren Übersicht sind jetzt jeweils die Ergebnisse für den Grundkörper (C), 1-Methylcyclopentadien (MC) und 1,3-Dimethylcyclopentadien (DMC) nebeneinander angeordnet. Die Tabellen 4.6f und 4.6nf enthalten die Ergebnisse für die cisoiden, die Tabellen 4.7f und 4.7nf die für die transoiden Übergangszustände. Die Energiedifferenzen zwischen dem cisoiden Übergangszustand ÜZ4 (s. Schema 1.2) und dem transoiden (ÜZ5) geben die Tabellen 4.8f und 4.8nf wieder. Die Unterteilung f und nf gibt jeweils an, wie das Torsionspotential (1-2-3-4) des α,β -ungesättigten Dienophils behandelt wurde.

Tab. 4.6 f: Differenzen der "sterischen Energien" der Übergangszustände mit cisoid fixiertem Dienophil (Winkel 1-2-3-4 und 2-3-4-5 auf 180° fixiert)
 $C = FSE(\ddot{U}Z6a) - FSE(\ddot{U}Z4a)$, $MC = FSE(\ddot{U}Z6b) - FSE(\ddot{U}Z4b)$,
 $DMC = FSE(\ddot{U}Z6c) - FSE(\ddot{U}Z4c)$, C , MC und DMC in kcal/mol

d/A	π -Modell			σ -Modell			σ - π -Modell		
	C	MC	DMC	C	MC	DMC	C	MC	DMC
1.60	3.686	8.449	8.440	2.175	7.295	7.032	3.669	8.192	8.243
2.00	3.137	7.689	7.692	1.149	6.662	5.802	2.664	7.610	7.392
2.15	2.663	6.955	6.964	0.775	4.728	4.741	2.336	7.150	7.146
2.25	2.329	6.402	6.427	0.525	4.190	4.201	2.103	6.551	6.221
2.30	2.160	6.105	6.132	0.400	3.901	3.920	1.986	6.450	6.024
2.50	1.483	4.820	4.952	-0.080	2.793	2.802	1.705	5.046	5.139
2.70	0.991	3.590	3.487	0.061	1.729	1.734	0.999	4.333	4.542
2.90	0.334	2.218	2.126	-0.204	0.762	0.763	0.551	3.349	3.246
3.20	-0.192	0.487	0.512	-0.570	0.140	0.130	0.492	2.001	1.960
3.70	-0.386	-0.307	-0.362	-2.419	-0.706	-1.242	-0.679	0.328	0.566

Tab. 4.6nf: Differenzen der "sterischen Energien" der Übergangszustände mit cisoider Startgeometrie des Dienophils (Winkel 1-2-3-4 frei und 2-3-4-5 auf 180° fixiert)
 $C = FSE(\ddot{U}Z6a) - FSE(\ddot{U}Z4a)$, $MC = FSE(\ddot{U}Z6b) - FSE(\ddot{U}Z4b)$,
 $DMC = FSE(\ddot{U}Z6c) - FSE(\ddot{U}Z4c)$, C , MC und DMC in kcal/mol

d/A	π -Modell			σ -Modell			σ - π -Modell		
	C	MC	DMC	C	MC	DMC	C	MC	DMC
1.60	0.842	2.014	1.543	0.260	0.362	0.710	0.372	1.094	1.118
2.00	0.762	1.922	1.950	0.397	0.805	0.280	0.295	1.067	1.050
2.15	0.663	1.816	1.837	0.877	1.253	0.798	0.227	1.019	1.044
2.25	0.590	1.713	1.740	0.922	1.204	0.818	0.170	0.977	1.003
2.30	0.547	1.672	1.691	0.942	1.284	0.826	0.139	0.951	0.960
2.50	0.350	1.439	1.469	0.484	0.789	0.732	0.039	0.840	0.869
2.70	0.215	1.125	1.200	0.476	0.611	0.552	-0.107	0.684	0.725
2.90	0.060	0.796	0.867	0.261	0.528	0.526	-0.099	0.534	0.679
3.20	-0.665	-0.250	0.354	0.206	0.427	0.375	-0.306	-0.333	0.093
3.70	-0.202	0.038	0.018	0.547	0.165	0.295	-0.124	-0.484	0.411

Tab. 4.7 f: Differenzen der "sterischen Energien" der Übergangszustände mit transoid fixiertem Dienophil
(Winkel 1-2-3-4 auf 0° und 2-3-4-5 auf 180° fixiert)
C = FSE(ÜZ5a) - FSE(ÜZ7a), MC = FSE(ÜZ5b) - FSE(ÜZ7b),
DMC = FSE(ÜZ5c) - FSE(ÜZ7c), C, MC und DMC in kcal/mol

δ/A	n-Modell			o-Modell			o-n-Modell		
	C	MC	DMC	C	MC	DMC	C	MC	DMC
1.80	2.712	2.506	4.253	0.332	0.304	0.184	2.074	2.077	2.594
2.00	2.383	2.207	3.975	0.084	-0.220	-0.309	2.199	1.857	2.598
2.15	2.031	1.911	3.679	-0.107	-0.417	-0.726	2.174	1.823	2.540
2.25	1.766	1.694	3.443	-0.221	-0.375	-0.854	1.454	2.037	2.466
2.30	1.631	1.580	3.307	-0.278	-0.318	-0.843	2.094	2.002	2.419
2.50	1.093	1.140	2.785	-0.687	-0.504	-1.314	1.899	1.811	2.173
2.70	0.623	0.710	2.240	0.074	-0.637	-1.697	2.053	1.536	1.829
2.90	0.267	0.359	1.701	-0.451	-0.695	-1.769	1.838	0.915	1.401
3.20	-0.091	-0.059	0.996	-0.781	-0.847	-1.769	0.104	0.541	0.668
3.70	-0.144	-0.155	0.490	-0.498	-0.557	-0.856	-0.566	-0.109	-0.732

Tab. 4.7nf: Differenzen der "sterischen Energien" der Übergangszustände mit transoider Startgeometrie des Dienophils
(Winkel 1-2-3-4 frei und 2-3-4-5 auf 180° fixiert)
C = FSE(ÜZ5a) - FSE(ÜZ7a), MC = FSE(ÜZ5b) - FSE(ÜZ7b),
DMC = FSE(ÜZ5c) - FSE(ÜZ7c), C, MC und DMC in kcal/mol

δ/A	n-Modell			o-Modell			o-n-Modell		
	C	MC	DMC	C	MC	DMC	C	MC	DMC
1.80	3.516	3.061	4.857	3.428	3.444	3.048	3.422	3.272	3.243
2.00	3.317	2.863	4.648	3.430	3.207	3.028	3.486	3.090	3.535
2.15	3.056	2.641	4.398	3.304	3.105	2.799	3.311	2.894	3.312
2.25	2.831	2.470	4.205	3.104	3.029	2.710	3.306	2.892	3.287
2.30	2.701	2.372	4.095	3.046	2.981	2.666	3.294	2.883	3.467
2.50	2.101	1.989	3.594	2.806	2.775	2.445	3.184	2.993	3.653
2.70	1.455	1.470	2.764	2.532	3.026	2.182	3.495	2.678	2.862
2.90	0.896	1.008	2.260	2.240	2.326	1.994	2.752	2.340	2.564
3.20	0.337	0.535	1.086	1.786	2.264	1.423	1.888	1.794	1.172
3.70	-0.054	0.119	0.260	0.916	0.908	1.037	0.615	1.066	0.341

Tab. 4.8 f: Differenzen der "sterischen Energien" der Übergangszustände mit entgegengesetzter Geometrie des Dienophils (Winkel 1-2-3-4 und 2-3-4-5 fixiert)

$C = FSE(\ddot{U}Z4a) - FSE(\ddot{U}Z7a)$, $MC = FSE(\ddot{U}Z4b) - FSE(\ddot{U}Z7b)$,
 $DMC = FSE(\ddot{U}Z4c) - FSE(\ddot{U}Z7c)$, C , MC und DMC in kcal/mol

d/A	Pi-Modell			Sigma-Modell			SiPi-Modell		
	C	MC	DMC	C	MC	DMC	C	MC	DMC
1.80	0.269	1.626	1.627	-4.044	-3.536	-3.501	-1.126	0.625	0.462
2.60	0.049	1.177	1.227	-3.482	-4.150	-3.371	-1.276	0.201	0.530
2.15	-0.116	0.823	0.949	-3.492	-4.194	-3.819	-1.305	-0.104	0.601
2.25	-0.219	0.589	0.756	-3.499	-3.557	-3.813	-1.541	-0.091	0.338
2.30	-0.260	0.461	0.666	-3.504	-3.486	-3.797	-1.368	-0.300	0.226
2.50	-0.398	0.086	0.327	-3.507	-3.645	-3.629	-1.485	-0.497	-0.199
2.70	-0.631	-0.405	0.043	-3.400	-3.718	-3.944	-1.688	-0.846	-0.729
2.90	-0.543	-0.646	-0.229	-3.714	-3.651	-3.897	-1.647	-1.442	-1.040
3.20	-0.588	-0.766	-0.342	-4.021	-4.238	-4.468	-2.882	-1.640	-1.453
3.70	-0.568	-0.824	-0.420	-2.127	-4.126	-3.765	-2.060	-1.916	-2.082

Tab. 4.8nf: Differenzen der "sterischen Energien" der Übergangszustände mit entgegengesetzter Geometrie des Dienophils (Winkel 1-2-3-4 frei und 2-3-4-5 fixiert)

$C = FSE(\ddot{U}Z4a) - FSE(\ddot{U}Z7a)$, $MC = FSE(\ddot{U}Z4b) - FSE(\ddot{U}Z7b)$,
 $DMC = FSE(\ddot{U}Z4c) - FSE(\ddot{U}Z7c)$, C , MC und DMC in kcal/mol

d/A	Pi-Modell			Sigma-Modell			SiPi-Modell		
	C	MC	DMC	C	MC	DMC	C	MC	DMC
1.80	0.600	0.403	0.358	0.174	0.555	0.068	-0.218	-0.408	-0.751
2.60	0.665	0.551	0.720	0.210	0.037	0.156	-0.137	-0.497	-0.334
2.15	0.681	0.595	0.790	-0.243	-0.383	0.024	-0.290	-0.617	-0.453
2.25	0.681	0.618	0.826	-0.376	-0.326	0.006	-0.266	-0.565	-0.402
2.30	0.683	0.613	0.843	-0.394	-0.406	0.002	-0.256	-0.544	-0.180
2.50	0.676	0.626	0.875	0.060	0.078	0.071	-0.259	-0.295	0.201
2.70	0.674	0.606	0.669	0.030	0.562	0.044	0.299	-0.448	-0.329
2.90	0.692	0.585	0.837	0.179	0.304	0.201	-0.225	-0.468	-0.462
3.20	0.684	0.608	0.826	-0.009	0.519	0.001	-0.849	-0.322	-0.321
3.70	0.634	0.563	0.867	-0.130	-0.042	0.358	-0.786	0.442	-0.398

In der Tabelle 4.9 sind dann nochmals die Daten der Tabellen 4.6 - 4.8 für den Bindungsabstand von 2.25 Å zusammengefaßt.

Tab. 4.9: Differenzen der sterischen Energien konkurrierender Übergangszustände für den intermediären Bindungsabstand von 2.25 Å in kcal/mol (Zusammenfassung der Tab. 4.6f - 4.8nf)

Differenz	Fix	π-Modell			σ-Modell			σ-π-Modell		
		C	MC	DMC	C	MC	DMC	C	MC	DMC
026 - 024	f	2.329	6.402	6.427	0.525	4.190	4.201	2.103	6.551	6.221
026 - 024	nf	0.590	1.713	1.740	0.922	1.204	0.818	0.170	0.977	1.003
027 - 025	f	-1.766	-1.694	-3.443	0.221	0.375	0.854	-1.454	-2.037	-2.466
027 - 025	nf	-2.831	-2.470	-4.205	-3.104	-3.029	-2.710	-3.306	-2.892	-3.287
027 - 024	f	0.219	-0.589	-0.756	3.499	3.557	3.813	1.341	0.091	-0.338
027 - 024	nf	-0.681	-0.618	-0.826	0.376	0.326	-0.006	0.266	0.565	0.402

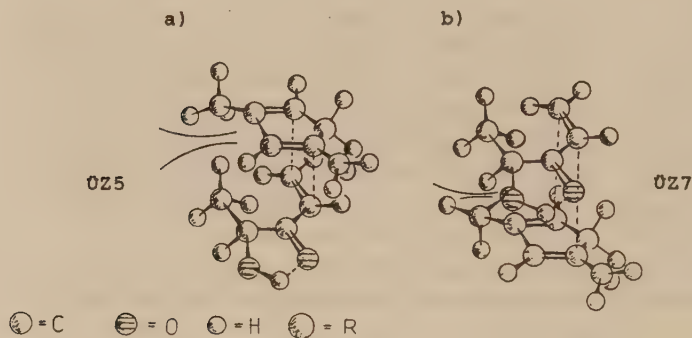
4.3 Diskussion der Kraftfeld-Rechnungen

Als erstes gilt es zu prüfen, ob die Verwendung des 1,3-Dimethylcyclopentadiens 3 anstelle des ursprünglich geplanten 1-Methylcyclopentadiens 4 einen Einfluß auf die Analyse hat, ob durch die zweite Methylgruppe die erhoffte Aussage nicht zunichte gemacht wird.

Wie die Tabelle 4.7 zeigt, bedingt die Verwendung von 1,3-Dimethylcyclopentadien an Stelle von 1-Methylcyclopentadien nur beim transoiden Übergangszustand (Tab. 4.7) größere Abweichungen gegenüber dem 1-Methylcyclopentadien,

und auch hier nur beim n-Modell. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man die entsprechenden Molekülmodelle betrachtet (s. Abb. 4.2a und b). Die sterische Wechselwirkung ist hier in den konkurrierenden Übergangszuständen deutlich verschieden.

Abb. 4.2:



Wie unten noch näher zu zeigen sein wird, ist aber die in 4.7 sich manifestierende Konkurrenz für unsere Analyse ohne Bedeutung. Was zählt, sind lediglich die aus 4.6 und 4.8 resultierenden Energiedifferenzen, und hier ist ein nennenswerter Einfluß der zweiten Methylgruppe nicht zu erkennen.

Im Sinne unserer Erwartungen beobachten wir bei 4.6, bei frei einstellbarem Diederwinkel 1-2-3-4, eine deutlich geringere Induktion als bei einer Fixierung auf 180° . Das System kann im ersten Fall die nichtbindenden Wechselwirkungen unter Inkaufnahme einer gewissen Torsionsspannung abbauen. Bei 2.25 Å betragen die sich einstellenden Torsionswinkel 1-2-3-4 für ÜZ4 162° und für ÜZ6 140° (n-Modell).

Bei 4.6 ist dieser Effekt praktisch verschwunden. In ÜZ4 und ÜZ7 führt eine Änderung des Torsionswinkels 1-2-3-4 zu sehr ähnlichen Effekten, sodaß sich die Differenz praktisch nicht ändert.

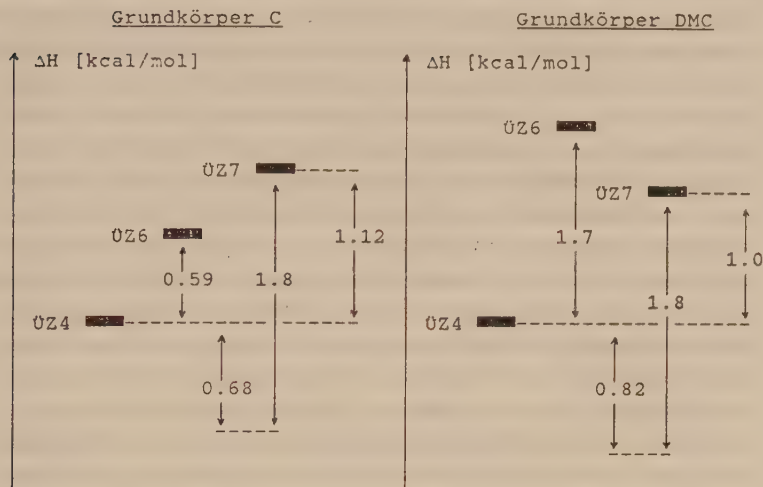
Weiterhin ergibt sich für den cisoiden Übergangszustand ein Abfall der Induktion beim Übergang vom π -, σ - π - zum σ -Modell. Auch dieser Trend entspricht den Erwartungen, da die Höhe der Torsionsbarriere für den Diederwinkel 1-2-3-4 zunehmend abgebaut wird.

Nicht verständlich erscheinen die Ergebnisse für die transoiden Übergangszustände in Tabelle 4.7. Hier steigt die Induktion beim Übergang vom fixierten zum frei einstellbaren Diederwinkel 1-2-3-4 an. Wie sich im Nachhinein gezeigt hat, wurden bei den Berechnungen die globalen Energieminima nicht gefunden. Dieser Artefakt wurde, da 4.7 für unsere Analyse ohne Bedeutung ist, nicht beseitigt.

Welche Aussagen ergeben sich nun aus dem Vergleich der experimentellen Induktion beim Umsatz von 1 mit dem Grundkörper (**Berlage**-Experiment) und dem 1,3-Dimethylcyclopentadien (diese Arbeit). Unterstellt man, daß in beiden Reaktionen das Hauptprodukt die gleiche Konfiguration hat, dann kann dieses Hauptprodukt, das eine (S)-Konfiguration am Kohlenstoff C₂ hat, nur über die Übergangszustände ÜZ4 und ÜZ5 gebildet worden sein. Sollte aus elektronischen Gründen der transoide Übergangszustand gegenüber dem cisoiden begünstigt sein, dann hätte das Hauptprodukt über ÜZ7 gebildet werden müssen, da bei gleicher elektronischer Beeinflussung die sterische Wechselwirkung in ÜZ7 günstiger ist als in ÜZ5 (s. Tab. 4.9). Wie das Experiment von **Berlage** zeigt, besitzt das Hauptprodukt jedoch eine (S)-Konfiguration und kann damit nicht über ÜZ7 entstanden sein. Damit ist zwingend gezeigt, daß ÜZ4 der für das Hauptprodukt verantwortliche Übergangszustand ist.

Wie aber ist das mit dem Hauptprodukt konkurrierende Enantiomere entstanden? Grundsätzlich kommen hierfür ÜZ6 und ÜZ7 in Frage. Eine Entscheidung haben wir mit Hilfe des 1,3-Dimethylcyclopentadiens gesucht. Sollte (2S) über ÜZ4 und (2R) nur über ÜZ7 gebildet werden, dann hätten wir beim Übergang vom Grundkörper zu 1,3-Dimethylcyclopentadien eine Abnahme der Induktion erwartet. Wie Tabelle 4.9 ausweist, nimmt die sterische Begünstigung von ÜZ7 gegenüber ÜZ4 beim Übergang von C zu DMC (beim n-Modell) um 0.145 kcal/mol (-0.681 kcal/mol - -0.826 kcal/mol) zu. Das Gegenteil ist der Fall, die Induktion wird größer. Auf der anderen Seite deuten die Daten der Tabelle 4.7 an, daß (2S) und (2R) auch nicht ausschließlich über die cisoiden Übergangszustände ÜZ4 und ÜZ6 gebildet werden. Denn dann hätte der Induktionsgewinn beim Übergang von C zu DMC größer ausfallen müssen; wir hätten hier eine zusätzliche Differenzierung der konkurrierenden Übergangszustände von 1.1 kcal/mol (1.740 kcal/mol - 0.590 kcal/mol) erwartet. Beobachtet wurde jedoch nur eine zusätzliche Differenzierung von 0.3 kcal/mol (1.0 kcal/mol - 0.7 kcal/mol). Aufgrund dieses vergleichsweise niedrigen Induktionszuwachses wird nahegelegt, daß jetzt ein Teil des (2R)-Produkts über den transoiden Übergangszustand gebildet wird, was bedeuten würde, daß die elektronische Benachteiligung des transoiden Übergangszustands bei ca. 1.8 kcal/mol liegen müßte. In Abbildung 4.3 sind diese Beziehungen nochmals graphisch zusammengestellt.

Abb. 4.3: Abschätzung des elektronischen Effekts



Die obige Abschätzung steht unter zwei Vorbehalten. Einmal hatten wir für die Analyse ein reines π -Modell unterstellt und zum anderen hatten wir angenommen, daß durch die Wasserstoffbrückenbindung im Dienophil ein rigider fünfgliedriger Ring vorliegt. Beide Hypothesen bedingen, daß die berechnete Induktion einen maximalen Wert darstellt; und es ist sehr wohl vorstellbar, daß das Zurückbleiben des Induktionszuwachses hinter dem Erwartungswert durch einen flexibleren Fünfring bzw. ein nicht reines π -Modell bedingt wird. Vor diesem Hintergrund ist der oben postulierte Wert für die elektronische Begünstigung des cisoiden über den transoiden Übergangszustand ein Minimum-Wert.

Wie **Berlage**¹⁸⁾ gezeigt hat, besteht ein Zusammenhang zwischen der optischen Induktion und der Größe der Gruppe R am Kohlenstoff C₄ des Dienophils 1. Wie läßt sich dieser Befund vor dem Hintergrund konkurrierender cisoider und transoider Übergangszustands-Geometrien verstehen? Wenn das Reaktionsgeschehen nur noch durch die Übergangszustände ÜZ4 und ÜZ7 bestimmt wird, läßt sich auf der Seite der Übergangszustände keine weitere Steigerung der Induktion mehr erreichen. Die nichtbindenden Wechselwirkungen der Gruppe R haben in ÜZ4 und ÜZ7 die gleiche Konsequenz. Wenn trotzdem, wie **Berlage**¹⁸⁾ und **Masamune**¹⁶⁾ gezeigt haben, ein Zusammenhang zwischen der Induktion und der Größe der Gruppe R besteht, muß entweder die energetische Bevorzugung des cisoiden gegenüber dem transoiden Übergangszustand >1.8 kcal/mol sein, so daß die Induktion durch die Konkurrenz von ÜZ4 und ÜZ6 bedingt ist, oder aber der Induktionszuwachs wird mit zunehmender Größe der Gruppe R durch steigende Grundzustands-Stabilisierung der cisoiden gegenüber der transoiden Konformation des Dienophils hervorgerufen. Wie Tabelle 4.2 zeigt, beträgt dieser Zuwachs beim Übergang von R = CH₃ nach R = t-Butyl maximal 0.67 kcal/mol, wenn man von dem Fall der fixierten Torsionswinkel 1-2-3-4 und 2-3-4-5 bei R = t-Butyl absieht. Die hohe Induktion bei R = t-Butyl (99%) bedeutet also, daß die elektronische Begünstigung zwischen cisoidem und transoidem Übergangszustand >1.8 kcal/mol ist und die hohe Induktion in der Konkurrenz der Übergangszustände ÜZ4 und ÜZ6 begründet liegt.

Die Kraftfeld-Rechnungen lassen den Schluß zu, daß das 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 im Sinne von Punkt 1.4 als diagnostisches Instrument benutzt werden kann. Sie zeigen weiter, daß die elektronische Begünstigung des cisoiden über den transoiden Übergangszustand > 1.8 kcal/mol betragen muß.

Die obige Diskussion wurde für das n -Modell des Übergangszustands vorgenommen. Eine qualitativ gleiche Antwort ergibt sich für das σ - n -Modell, während das σ -Modell keine konsistente Interpretation zuläßt. Vor dem Hintergrund des bei der Beschreibung des Modells Gesagten, ist dieser Befund nicht überraschend. Das σ -Modell ist für die Beschreibung der optischen Induktion untauglich.

Für die kritische Würdigung der obigen Ergebnisse verbleibt jedoch die Frage, in wie weit die Berücksichtigung asymmetrischer Übergangszustände, wie sie durch die *ab initio* Rechnungen von Houk²³⁾ nahegelegt werden, das Ergebnis verändert hätten. Wenn gleich rechnerisch Übergangszustands-Modelle problemlos behandelt werden können, wurden keine konkreten Rechnungen in dieser Richtung durchgeführt. Im Hinblick auf die erwähnte Abstands-Unempfindlichkeit der Berechnungen (s. oben) dürfte jedoch ein solcher asymmetrischer Übergangszustand keine grundlegend anderen Ergebnisse zur Folge haben.

5. Zusammenfassung

Es werden die Synthesen von (S)-4-Hydroxypenten-3-on 1 und 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 sowie der aus 1 und 3 resultierenden diastereomeren Diels-Alder Addukte 32 und 34 beschrieben.

Es wird über Versuche zur Bestimmung der absoluten Konfiguration dieser Verbindungen berichtet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der optischen Induktion bei der Bildung von 32 und 34 wird die Enthalpie-Differenz der konkurrierenden Übergangszustände mit 1 kcal/mol bestimmt.

Mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen wird versucht, aus der Steigerung der optischen Induktion beim Übergang vom Produkt aus 1 mit Cyclopentadien zu 1,3-Dimethylcyclopentadien 3 Rückschlüsse auf die Geometrie des Übergangszustands zu ziehen. Diese Rechnungen deuten an, daß die elektronische Begünstigung der cisoiden gegenüber der transoiden Geometrie >1.8 kcal/mol betragen muß.

6. Experimenteller Teil

6.1 Geräte und Betriebsbedingungen

Die Spektren der beschriebenen Versuche wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

<u>^1H-NMR:</u>	Varian-T-60	(60 MHz)
	Bruker WP-80	(80 MHz)
	Bruker WM-400	(400 MHz)

Die chemischen Verbindungen sind in δ -Werten bezogen auf TMS (0 ppm) angegeben. Die Signalformen werden mit folgenden Abkürzungen beschrieben:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
q	Quartuplett
m	Multiplet
dd	Dublett von Dublett
dm	Dublett von Multiplet
ddd	Dublett von Dublett von Dublett

<u>^{13}C-NMR:</u>	Bruker WM-400	(100.6 MHz)
--	---------------	---------------

Die Signallagen sind in ppm angegeben, bezogen auf den inneren Standard TMS. Die Multiplizitäten beziehen sich auf "off - resonance" Bedingungen.

<u>IR:</u>	Perkin - Elmer 681
------------	--------------------

Die zu vermessenden Substanzen wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten (0.025 mm Schichtdicke) oder als KBr-Preßlinge präpariert. Die Angabe der Banden erfolgte in cm^{-1} .

Die Intensitäten der Banden wurden wie folgt abgekürzt:
 vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach,
 vw = sehr schwach

MS:

Varian CH-5 MAT

Gaschromatographie:

analytisch

Gerät : Perkin Elmer F-22

Detektor : Flammenionisationsdetektor

Trägergas : Helium

Integrator : Hewlett-Packard 3390 A

Die jeweiligen Trennsäulen und Trennbedingungen sind im Text angegeben.

präparativ

Gerät : Varian Aerograph 90 P

Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Trägergas : Helium

Die jeweiligen Trennsäulen und Trennbedingungen sind im Text angegeben. Die Injektor- und Detektortemperatur lag jeweils ca. 15°C über der jeweiligen Säulentemperatur.

Präparative HPLC:

Gerät : Du-Pont Liquid Chromatograph

Detektor : Altex, UV-Detektor, Model 153

Die jeweiligen Trennsäulen und Trennbedingungen sind im Text angegeben.

HPLC-Racematspaltung:

Pumpe : Waters Associates Chromatography Pump 0-6000 psi

Injektor : Duramat-Dosiereinrichtung, 5 ml Aufgabevolumen

Detektoren : a) Du-Pont UV-Spectrometer 254 nm

b) Perkin-Elmer Polarimeter 241

mit 80 µl Durchflußküvette

Laufmittel : 96% Ethanol, 1.7 ml/min $\approx$ 500 psi

Säulen : Cellulosetriacetat

a) l = 31 cm, d_{innen} = 24 mm

b) l = 25 cm, d_{innen} = 1 mm

Dünnschichtchromatographie:

Die Trennungen erfolgten auf Kieselgel-Fertigplatten der Firma Macherey und Nagel, Polygram SIL G/UV₂₅₄, 40 x 80 mm, 0.25 mm Schichtdicke mit Fluoreszenzindikator. Vereinfachte Darstellungen der Dünnschichtchromatogramme sind dem Anhang zu entnehmen.

An dieser Stelle möchte ich allen denen danken, die mir während der Durchführung dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Herrn K. Körner danke ich für seine Unterstützung bei der HPLC-Trennung.

Herrn Dr. R. Boese (Universität Essen) danke ich für seine Bemühungen im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse. Leider waren sie nicht von Erfolg gekrönt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Roth für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

6.2 Versuchsbeschreibungen

6.2.1 Dimethylcyclopentadiene³¹⁾

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, wurde unter Argon 17.2 g Natriumsand (0.74 mol) in 250 ml Toluol hergestellt, das Toluol abgezogen und der Na-Sand fünfmal mit je 100 ml trockenem Pentan gewaschen. Nach Zugabe von 250 ml trockenem THF wurden bei Raumtemperatur 63,5 ml Methylcyclopentadien (0.73 mol) zugetropft. Da sich das Natrium nicht vollständig umsetzte, wurden nochmals zweimal je 15 ml Methylcyclopentadien zugegeben, wobei sich die erst farblose Lösung rot färbte. Anschließend wurden 46.7 ml CH_3J (0.74 mol) zugetropft und das Reaktionsgemisch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 100 ml Wasser zugegeben, das Reaktionsgemisch dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen mit MgSO_4 getrocknet, die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Sumpf im mäßigen Vakuum (ca. 200 torr) über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert destilliert. Die Fraktionen enthielten keine reinen Substanzen. Außer dem Edukt bestanden sie aus 1,5-, 2,5-, 1,2-, 1,3- und 2,3-Dimethylcyclopentadien in wechselnden Verhältnissen.

6.2.2 3-Methylcyclopent-2-en-1-on²⁷⁾ 7

90 g Acetylaceton (0.79 mol) wurden schnell zu einer siedenden Lösung von 9 g NaOH (0.225 mol) in 1 l Wasser gegeben. Nach 15 min. Sieden wurde die dunkelbraune Lösung schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, mit NaCl gesättigt und viermal mit Ether (300, 300, 150, 150 ml) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden dreimal mit je 15 ml Wasser gewaschen. Die sich an der Phasengrenze sammelnden dunkelbraunen Flocken sorgten, bei sonst gleicher Färbung

der beiden Phasen, für ein sicheres Erkennen der Grenze. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wurde der Ether im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Es wurden 62g Rohprodukt als dunkelbraunes Öl erhalten, von dem das Produkt im Wasserstrahlvakuum als leicht gelbliche Flüssigkeit abdestilliert wurde.

Ausbeute: 41.35 g 54.6% der Theorie

Siedebereich: 74 - 76 °C (16 torr)

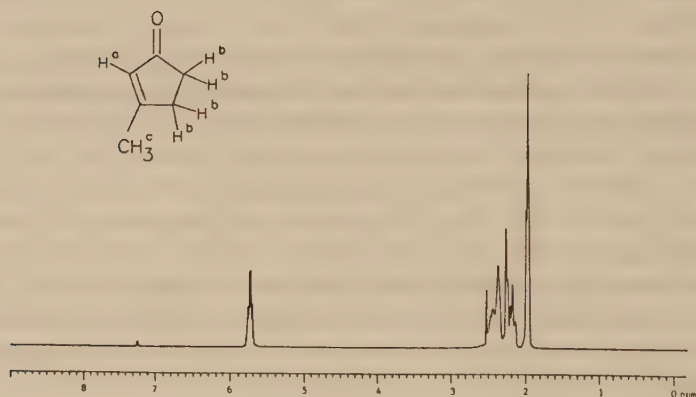


Abb. 6.1: ^1H -NMR - Spektrum von 7 (CDCl_3 , 80 MHz)

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 7:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
5.75	a	1	m
2.3	b	4	2x m
1.95	c	3	d

IR - Spektrum von 7 (Film): u.a. 2920 m, 2850 w, 1755 m, 1710 vs, 1675 s, 1625 vs, 1440 s, 1410 m, 1380 m, 1330 m, 1290 s, 1240 m, 1185 s, 965 m, 840 s

MS - Spektrum von 7 : m/e = 96 (100%, M⁺), 81 (41%, M⁺ - CH₃), 67 (59%, M⁺ - C₂H₅), 53 (60%, M⁺ - C₂H₃O)

6.2.3 1,3-Dimethylcyclopentadien²⁸⁾ 3

In einen mit KPG-Rührer, Trockeneisrückflußkühler und Gas-einleitungsrohr versehenen 500 ml Dreihalskolben, in dem sich 100 ml THF und 12 g Magnesiumspäne (0.5 mol) befanden, wurde bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden der Magnesiumspäne Methylbromid eingeleitet. Hierbei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf ca. 50 °C an. Die folgenden Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Das Einleitungsrohr wurde durch einen Tropftrichter ersetzt, die Grignard-Lösung mit weiteren 100 ml THF verdünnt und auf 0 °C abgekühlt. 24g 3-Methylcyclopent-3-en-1-ol (0.25 mol) in 50 ml THF wurden so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 10 °C anstieg. Danach wurde noch eine Stunde nachgerührt und die Mischung unter Eiskühlung vorsichtig mit 100 ml ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Mg(OH)₂ und MgBr₂ setzte sich fest an der Kolbenwandung ab. Die flüssige Phase wurde abdekantiert und die Salzphase zweimal mit je 50 ml Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenigen Paratoluolsulfonsäure-Kristallen versetzt und über eine 20 cm Vigreux-Kolonne bei 750 torr destilliert. Bei diesem Arbeitsgang trat die Dehydratisierung des 1,3-Dimethylcyclopent-2-en-1-ols zu den Dimethylcyclopentadienen auf. Die über 70 °C destillierenden Produkte wurden aufgefangen. Dieses Rohprodukt, das zu etwa 1/3 aus THF bestand, wurde in einem etwa gleichen Volumen Pentan aufgenommen und zwölfmal mit je 25 - 30 ml Wasser gewaschen. Nach kurzer Trocknung über MgSO₄ wurden die nun

THF-freien Lösungsmittel bei - 5 °C im Wasserstrahlvakuum abgezogen.

Ausbeute : 15 g

62% der Theorie bezogen auf 7

¹H-NMR - Spektrum von 3 + 9 siehe Abb. 2.1 und 2

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 3 und 9:

<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
6.00	<u>9a</u>	1	m
5.96	<u>3a</u>	1	dm
5.76	<u>9b</u>	1	m
2.82	<u>9c</u>	2	m
2.76	<u>3b</u>	2	m
2.03	<u>9d</u>	3	d
2.00	<u>3c</u>	6	d
1.93	<u>9e</u>	3	dd

¹³C-NMR - Spektrum von 3: 142.56 C₁, 130.81 C₂, 145.50 C₃, 123.98 C₄, 44.73 C₅, 15.31 C₆, 16.05 C₇

¹³C-NMR - Spektrum von 9: 142.02 C₁ und C₄, 127.27 C₂ und C₃, 16.05 C₆ und C₇

IR - Spektrum von 3 + 9 (Film): u.a. 3060 m, 2980 s, 2940 s, 2920 vs, 2880 s, 2860 s, 2740 w, 1635 s, 1455 s, 1380 s, 1345 m, 890 vs

MS - Spektrum von 3 + 9: 94 (48%, M⁺), 79 (100%, M⁺ - CH₃), 77 (54%, C₆H₅⁺)

6.2.4 Dimethylnorbornensäuremethylester 11 - 14

1 ml 1,3-Dimethylcyclopentadien wurde in 10 ml Toluol mit 10 ml Acrylsäuremethylester versetzt und bei Raumtemperatur drei Tage gerührt. Der überschüssige Acrylester und das Lösungsmittel wurden bei 100 °C im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Der Rückstand bestand aus vier isomeren Dimethyl-

norbornensäureestern, die gaschromatographisch (Carbowax 750 20% auf Chromosorp P, 3 m, T = 110 °C) getrennt werden konnten.

¹H-NMR - Spektren von 11 - 14 siehe Abb. 2.3 - 6

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 11:

	<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
	5.22	a	1	m
	3.58	b	3	s
	2.62	c	1	dd
	2.53	d	1	dm
	1.99	e	1	ddd
	1.72	f	3	d
	1.46	g	1	ddd
	1.35	h	3	s
	1.30	i	1	ddd
	1.19	j	1	d

<u>J/Hz:</u>	d	e	f	g	i	j
a	.	.	2.0	.	.	.
c	.	9.0	.	4.5	.	.
d	.	2.5	.	.	.	.
e	.	.	12.0	.	.	.
g	.	.	.	.	2.0	.
i	.	.	.	.	.	8.1

¹³C-NMR - Spektrum von 11: 54.60 C₁, 50.39 C₂, 56.01 C₃, 47.32 C₄, 147.73 C₅, 129.41 C₆, 32.52 C₇, 15.26 C₈, 18.37 C₉, 175.44 C₁₀, 51.28 C₁₁

IR - Spektrum von 11 (Film): u.a. 2960 vs, 2880 m, 1740 vs, 1635 w, 1445 m, 1355 m, 1280 m, 1195 s, 1175 vs

MS - Spektrum von 11: 180 (1.3%, M⁺), 149 (4%, M⁺ - OCH₃), 121 (1.8%, M⁺ - CO₂CH₃), 94 (100%, Retro Diels-Alder), 79 (56%, 94 - CH₃)

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 12:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
5.33	a	1	m
3.65	b	3	s
2.56	c	1	dm
2.19	d	1	ddd
2.00	e	1	ddd
1.72	f	1	dm
1.70	g	3	d
1.40	h	1	ddd
1.19	i	3	s
1.18	j	1	ddd

<u>J/Hz:</u>	d	e	f	g	h	j
a	.	.	.	1.8	.	.
c	.	4.1	.	.	.	.
d	.	4.2	.	.	8.9	.
e	.	.	.	.	11.8	.
f	.	.	.	.	.	2.6

^{13}C -NMR - Spektrum von 12: 55.09 C_1 , 49.11 C_2 , 50.11 C_3 ,
46.62 C_4 , 148.46 C_5 , 133.37 C_6 , 32.72 C_7 , 15.31 C_8 ,
16.35 C_9 , 176.58 C_{10} , 51.23 C_{11}

IR - Spektrum von 12 (Film): u.a. 2960 vs, 2880 m, 1735 vs,
1635 w, 1445 m, 1355 m, 1200 s, 1180 s, 1160 vs, 1045 m

MS - Spektrum von 12 entspricht MS - Spektrum von 11

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 13:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
5.94	a	1	d
5.72	b	1	d
3.61	c	3	s
2.76	d	1	dd
1.82	e	1	dd
1.57	f	1	ddd
1.40	g	3	s
1.26	h	3	s
1.20	i	1	dd
1.17	j	1	d

<u>J/Hz:</u>	b	e	f	i	j
a	5.5	.	.	.	.
d	.	9.0	4.0	.	.
e	.	.	11.8	.	.
f	.	.	.	2.6	.
i	.	.	.	.	8.5

^{13}C -NMR - Spektrum von 13: 54.39 C_1 , 51.22 C_2 , 61.95 C_3 ,
 50.11 C_4 , 136.75 C_5 , 141.53 C_6 , 39.93 C_7 , 18.60 C_8 ,
 18.28 C_9 , 174.96 C_{10} , 50.85 C_{11}

IR - Spektrum von 13 (Film): u.a. 2960 s, 2880 m, 1745 vs,
 1455 m, 1440 m, 1360 m, 1200 s, 1170 s, 720 s

MS - Spektrum von 13: 180 (0.2%, M^+), 149 (4.2%, M^+ -
 OCH_3), 121 (2.8%, M^+ - CO_2CH_3), 94 (100%, Retro Diels-
 Alder), 79 (50%, 94 - CH_3)

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 14:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
5.91	a	1	d
5.84	b	1	d
3.68	c	3	s
2.28	d	1	ddd

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 14 (Fortsetzung):

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
1.81	e	1	dd
1.74	f	1	d
1.43	g	1	ddd
1.30	h	3	s
1.18	i	3	s
1.06	j	1	ddd

<u>J/Hz:</u>	b	e	f	g	j
a	5.5	.	.	.	.
d	.	4.5	.	8.2	1.5
e	.	.	.	11.5	.
f	.	.	.	.	8.2
g	.	.	.	.	2.8

^{13}C -NMR - Spektrum von 14: 54.94 C_1 , 50.23 C_2 , 56.31 C_3 ,
44.0 C_4 , 140.74 C_5 , 142.56 C_6 , 40.18 C_7 , 18.37 C_8 ,
16.35 C_9 , 176.5 C_{10} , 51.29 C_{11}

IR - Spektrum von 14 (Film): u.a. 2960 s, 2880 m, 1740 vs,
1455 m, 1440 m, 1380 w, 1355 s, 1200 s, 1180 s, 1165 s,
1155 s, 735 m

MS - Spektrum von 14 entspricht MS - Spektrum von 13

6.2.5 Exo-endo-Isomerisierung³⁰⁾ von 11 und 12

30 mg von 11 wurden mit 3 ml NaOCH_3 in Methanol (0.15 M an NaOCH_3) in einer Ampulle 21 Tage auf 100 °C erhitzt. Die abgekühlte Ampulle wurde geöffnet und in 3 ml Wasser geschüttet, dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Die Pentanlösung wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Die gaschromato-

graphische Analyse (24m Carbowax 20M, T = 80 °C) ergab ein *Endo-exo*-Verhältnis von: 1.63/1

Der entsprechende Versuch mit 30 mg 12 ergab ein *Endo-exo*-Verhältnis von: 1.67/1

6.2.6 (S)-Milchsäure-t-butyldiphenylsilylether¹⁸⁾ 26a

4.9 g (S)-Milchsäure (55 mmol) wurden in 50 ml DMF mit 8.6 g Imidazol (128 mmol) in 10 ml DMF versetzt und auf 0 °C abgekühlt. 11 ml t-Butyldiphenylsilylchlorid (73 mmol) wurden unter Schutzgas (Argon) langsam unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Stunden nachgerührt, anschließend in 100 ml Ether aufgenommen und viermal mit je 50 ml gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Na₂SO₄ wurden die organischen Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Reaktionsprodukte wurden über eine geschüttete Kieselgelsäule (l = 35 cm, ϕ_{innen} = 2 cm, Kieselgel 0.063 - 0.2 mm) mit Petrolether/Essigester 20/1 chromatographiert.

¹H-NMR - Spektren von 26a siehe Abb. 6.2

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 26a:

δ /ppm	Proton	Integration	Signalform
7.50	a	10	dm
4.23	b	1	q
1.29	c	3	d
1.04	d	9	s
$J_{b,c} = 6.6 \text{ Hz}$			

IR - Spektrum von 26a (Film): u.a. 3080 s, 3055 s, 2960 s, 2940 s, 2900 s, 2860 s, 1730 vs, 1590 w, 1470 m, 1430 s, 1145 vs, 1110 vs, 1060 m, 970 m, 820 s, 740 s, 705 s

MS - Spektrum von 26a: 271 (19%, M' - C₄H₉), 199 (100%, 271 - C₃H₄O₂), 139 (30%)

¹H-NMR - Spektrum von 26b siehe Abb. 6.3

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 26b:

δ /ppm	Proton	Integration	Signalform
7.55	a	10	m
2.18	b	1	s
1.10	c	9	s

IR - Spektrum von 26b (Film): u.a. 3350 vs, 3080 m, 3055 m, 2960 s, 2940 s, 2890 m, 2860 s, 1590 m, 1470 s, 1430 vs, 1390 m, 1360 m, 1115 vs, 1000 m, 840vs, 820 vs, 740 s, 705 vs

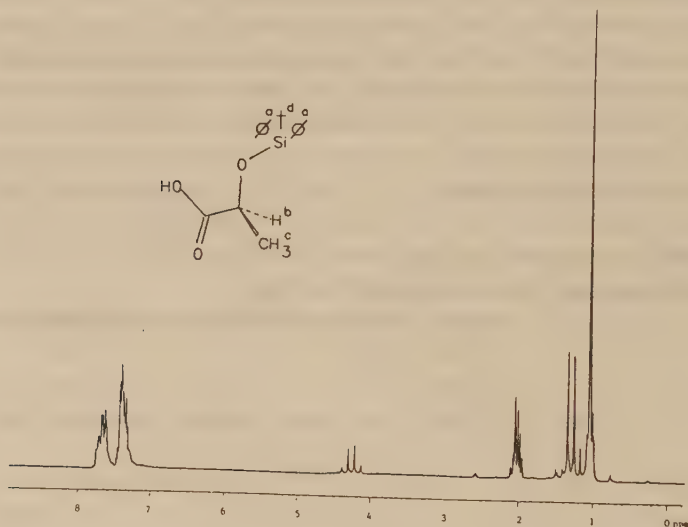


Abb. 6.2: ¹H-NMR - Spektrum von 26a (Aceton-d₆, 80 MHz)

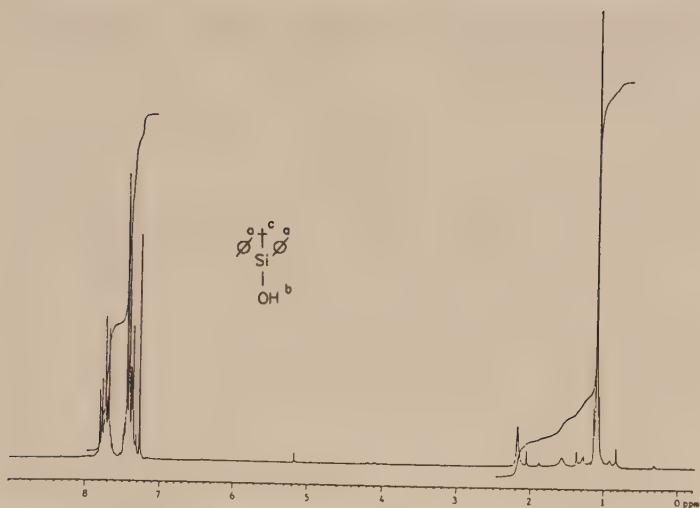


Abb. 6.3: ^1H -NMR - Spektrum von 26b (CDCl_3 , 80 MHz)

MS - Spektrum von 26b: 256 (2%, M^+), 199 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)

^1H -NMR - Spektrum von 26c: siehe Abb. 6.4

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 26c:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
7.50	a	20	dm
4.41	b	1	q
1.43	c	3	d
1.10	d	18	2x s

Eine Differenzierung zwischen den Protonen der beiden t -Butylgruppen ist nicht möglich. $J_{b,c} = 6.6 \text{ Hz}$

IR - Spektrum von 26c (Film): u.a. 3080 w, 3050 w, 2960 s, 2930 s, 2860 s, 1750 s, 1730 m, 1430 s, 1200 m, 1140 vs, 1115 vs, 970 m, 820 m, 740 s, 700 vs

MS - Spektrum von 26c: 509 (50%, M⁺ - C₄H₉), 199 (52%),
135 (100%), 105 (42%)

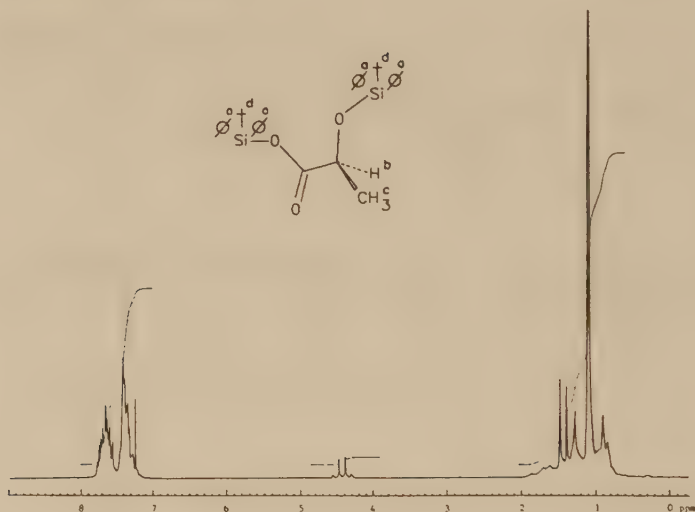


Abb. 6.4: ¹H-NMR - Spektrum von 26c (CDCl₃, 80 MHz)

6.2.7 (S)-Penten-3-on-4-*t*-butyldiphenylsilylether¹⁸⁾ 28

In einen 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Argoneinleitungsrohr und Blasenähler wurden 8.35 g Vinylbromid (0.078 mol) und 41 ml 2-Methyl-THF gegeben und auf - 120 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden mit Argon 10 g *t*-Butyllithium (0.156) in 90 ml Pentan durch einen Teflonschlauch tropfenweise zugepumpt. Nach der Zugabe wurde bei - 120 °C eine Stunde nachgerührt und das Gemisch über Nacht auf - 78 °C erwärmt.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Argoneinleitungsrohr, Innenthermometer und Blasenähler wurden am nächsten Tag 7 g der Säure 26a (0.021 mol) in 225 ml Pentan gelöst und auf - 15 °C abgekühlt. Gleichzeitig wurde die Vinylolithium-Lösung auf - 15 °C erwärmt und anschließend mit Argon durch einen Teflonschlauch in die Säure-Lösung gepumpt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei - 15 °C nachgerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Ether aufgenommen und mit 400 ml halbgesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend die Lösungsmittel unter Eiskühlung abrotiert.

Ausbeute: 4.9 g Rohprodukt

¹H-NMR - Spektrum von 28: siehe Abb. 2.9

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 28:

	<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
	7.50	a	10	dm
	6.85	b	1	dd
	6.35	c	1	dd
	5.71	d	1	dd
	4.34	e	1	q
	1.23	f	3	d
	1.10	g	9	s

<u>J/Hz:</u>	c	d	f
b	17.8	10.2	.
c	.	2.6	.
e	.	.	7.0

IR - Spektrum von 28 (Film): u.a. 3080 w, 3060 w, 2965 m, 2940 m, 2090 w, 2860 m, 1710 s, 1615 w, 1590 w, 1475 w, 1430 s, 1365 m, 1115 vs, 940 m, 820 m, 740 m, 705 vs

MS - Spektrum von 28: 281 (1.7%, M⁺ - C₄H₉), 203 (54%, 281 - C₆H₆), 43 (100%)

6.2.8 (S)-4-Hydroxypent-1-en-3-on¹⁸⁾ 1

Die 4.9 g Rohprodukt der Vinylierung wurden ohne weitere Aufarbeitung sofort zur Silyletherspaltung eingesetzt. Hierzu wurden sie in 25 ml THF/Wasser (50/1) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 10 ml einer 1M TBAF in THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei 0 °C gerührt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Anschließend wurden weitere 10 ml TBAF-Lösung zugegeben. Nach vollständiger Spaltung wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgel (100g, 0.063 - 0.2 mm, Pentan/Essigester 8/1) filtriert und das gesamte Eluat (ca. 1 l) wurde vorsichtig unter Eiskühlung einrotiert. Der Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule (gleiche Bedingungen wie bei Filtration) chromatographiert. Die Fraktionen, die den gewünschten Alkohol 1 enthielten, wurden gesammelt über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum unter Eiskühlung abrotiert.

Ausbeute: 0.85 g

¹H-NMR - Spektrum von 1: siehe Abb. 2.10

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 1:

	δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
	6.49	a	1	dd
	6.47	b	1	dd
	5.91	c	1	dd
	4.51	d	1	q
	1.41	e	3	d
<u>J/Hz:</u>		b	c	e
a	18.0	11.9	.	
b	.	0.1	.	
d	.	.	7.2	

IR - Spektrum von 1 (in CCl₄ Film): u.a. 3470 s, 2970 s, 2930 vs, 1660 m, 1630 m, 1375 vs, 1250 s, 1065 vs

MS - Spektrum von 1: 100 (3.15%, M⁺), 56 (41%, M⁺ - C₂H₅O), 55 (39%, M⁺ - C₂H₅OH), 45 (100%)

6.2.9 Diels-Alder Reaktion von 1 mit 3+9

0.4 g des Alkohols 1 (4 mmol) wurden in 19 ml Toluol gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 4 g (42 mmol) des Dimethylcyclopentadiengemischs 3/9 (85/15) vierundzwanzig Stunden gerührt. Nach vollständiger Reaktion wurden Toluol und das überschüssige Dimethylcyclopentadien abrotiert. Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch analysiert (24 m Carbowax 20M, 120 °C). Durch HPLC (L=25cm, ϕ_{innen} =22mm, 7 μ Kieselgel, Zorbax Si, DuPont) Hexan/Essigester/MTBE 80/15/5, Raumtemperatur) konnten die beiden Produkte 32 und 33 isoliert werden. 34 konnte zwar gaschromatographisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. Der Versuch wurde bei drei verschiedenen Temperaturen jeweils zweimal durchgeführt. Prozentualen Anteile der drei Produkte s. Tab. 4.1

¹H-NMR - Spektrum von 32: siehe Abb. 2.12

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 32:

δ /ppm	Proton	Integration	Signalform
5.18	a	1	m
4.28	b	1	dq
3.59	c	1	d
2.96	d	1	dd
2.60	e	1	dm
1.96	f	1	ddd
1.77	g	3	d
1.43	h	1	dd
1.34	i	3	d
1.33	j	3	s
1.32	k	1	ddd
1.27	l	1	d

<u>J/Hz:</u>	c	f	g	h	i	k	l
a	.	.	1.5	.	.	.	.
b	5.0	.	.	.	7.0	.	.
d	.	9.0	.	4.9	.	.	.
e	.	3.0	.	.	.	0.01	0.01
f	.	.	.	13.0	.	.	.
h	.	.	.	.	.	2.6	.
k	.	.	.	.	.	.	8.3

$^1\text{H-NMR}$ - Spektrum von 33: siehe Abb. 2.13

Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 33:

<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
5.40	a	1	m
4.19	b	1	dq
3.60	c	1	d
2.60	d	1	dm
2.56	e	1	ddd
2.00	f	1	dm
1.72	g	3	d
1.64	h	1	ddd
1.50	i	1	ddd
1.37	j	3	d
1.24	k	1	ddd
1.20	l	3	s

<u>J/Hz:</u>	c	e	f	h	i	j	k
b	5.0	.	.	.	.	7.1	.
d	.	.	0.05	3.5	0.5	.	1.0
e	.	.	.	4.7	9.0	.	1.5
f	.	.	.	.	.	11.5	.
i	.	.	.	.	.	.	2.5

¹H-NMR - Spektrum von 34: siehe Abb. 2.17

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 34:

δ /ppm	Proton	Integration	Signalform
5.50	a	1	m
4.12	b	1	dq
3.51	c	1	d
2.91	d	1	dd
2.55	e	1	dm
2.25	f	1	ddd
1.70	g	3	d
1.33	h	3	d
1.33	i	3	s
1.31	j	1	ddd
1.22	k	1	d
1.18	l	1	ddd

<u>J/Hz:</u>	c	f	g	h	j	k	l
a	.	.	1.5	.	.	.	.
b	5.0	.	.	7.0	.	.	.
d	.	10.1	.	.	.	.	5.5
e	.	2.8	.	.	0.01	0.01	.
f	.	.	.	.	.	.	14.0
j	.	.	.	.	.	8.3	2.6

IR - Spektrum von 32 (Film): u.a. 3480 m, 2960 vs, 2930 vs, 2860 s, 1705 vs, 1630 w, 1445 s, 1370 m, 1350 m, 1250 m, 1155 m, 1090 s, 1070 s

MS - Spektrum von 32: 194 (8%, M⁺), 149 (8%, M⁺ - C₂H₅O), 107 (10%), 94 (100%, Retro-Diels-Alder), 79 (38%, 94 - CH₃), 55 (34% C₄H₇)

IR - Spektrum von 33 (Film + CCl₄): u.a. 3480 m, 2960 vs, 2930 vs, 2870 s, 1705 vs, 1630 w, 1455 m, 1445 s, 1370 m, 1320 m, 1260 m, 1160 s, 1080 s, 1070 s

MS - Spektrum von 33: 194 (7%, M'), 149 (8%, M' - C₂H₅O), 107 (12%), 94 (100%, Retro-Diels-Alder), 79 (40%, 94 - CH₃), 55 (42% C₄H₇)

IR - Spektrum von 34 (Film): u.a. 3485 m, 2955 vs, 2935 vs, 2865 s, 1705 vs, 1630 w, 1445 s, 1375 m, 1250 w, 1155 m, 1105 s, 1060 s, 785 s

MS - Spektrum von 34: 194 (7%, M'), 149 (7%, M' - C₂H₅O), 107 (10%), 94 (100%, Retro-Diels-Alder), 79 (40%, 94 - CH₃), 55 (42% C₄H₇)

6.2.10 (S)-Milchsäuremethylester³⁴⁾ 29

Ein Reaktionsgemisch aus 200 ml Methanol (4.9 mol), 36.5 ml (S)-Milchsäure 24 (0.49 mol), 72.4 ml 2,2-Dimethoxypropan (0.59 mol) und 5 g Paratoluolsulfonsäurehydrat wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 100 °C am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt im Wasserstrahlvakuum (20 torr) destilliert. Das Produkt kam bei einer Kopftemperatur von 43 °C über.

Ausbeute: 19.7 g 35.3% der Theorie bez. auf 24

¹H-NMR - Spektrum von 29: siehe Abb. 2.7

Die übrigen spektroskopischen Daten entsprachen den Literaturangaben.

6.2.11 (S)-Milchsäuremethylester-t-butyldiphenylsilylether 30

Zu einer Lösung aus 70 ml DMF, 5 g (S)-Milchsäuremethylester 29 (48 mmol) und 8.6 g Imidazol (128 mmol) wurden bei - 20 °C unter Rühren 11 ml t-Butyldiphenylsilylchlorid (73 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere vier Stunden gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in 100 ml Ether aufgenommen und dreimal mit je 100 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen.

Ausbeute: 15.5 g ≈ 100% der Theorie

¹H-NMR - Spektrum von 30: siehe Abb. 2.8

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 30:

<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
7.52	a	10	m
4.30	b	1	q
3.56	c	3	s
1.38	d	3	d
1.11	e	9	s

$$J_{b,d} = 7 \text{ Hz}$$

IR - Spektrum von 30 (Film): u.a. 3080 w, 3060 w, 2960 s, 2940 s, 2900 m, 2860 s, 1760 s, 1740 s, 1590 w, 1460 m, 1430 s, 1140 vs, 1110 vs, 825 m, 740 s, 705 vs, 610 vs

MS - Spektrum von 30: 285 (32%, M' - C₄H₉), 213 (100%), 183 (31%)

6.2.12 Verseifung des Methylesters 30

10 g des Methylesters 30 (29 mmol) wurden zu einer Lösung aus 10 g NaOH (250 mmol), 125 ml Ethanol und 125 ml Wasser gegeben und über Nacht intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bis zum Ausfallen des Silanols 15%ige Salzsäure zugetropft und das Silanol mit Ether ausgeschüttelt. Danach wurde weiter bis pH 5 angesäuert und die ausfallende Säure ebenfalls mit Ether extrahiert. Die etherische Säurelösung wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Ausbeute: 6.9 g 26a 72% der Theorie

6.2.13 (S)-Milchsäuremethylester-tetrahydropyranylether 36

20.8 g (S)-Milchsäuremethylester (0.2 mol) wurden in einem 100 ml Kolben, mit Rückflußkühler, mit 33 g Dihydropyran (0.4 mol) gemischt. Als Katalysator wurden drei Tropfen konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Reaktion war stark exotherm. Die Reaktionsmischung wurde fünf Stunden nachgerührt. Anschließend wurde die Lösung mit einem Spatel NaHCO₃ versetzt und filtriert, das überschüssige Dihydropyran abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Der Ether 36 kam bei einer Kopftemperatur von 58 - 62 °C (13 torr) über.

Ausbeute: 32.3 g . 82% der Theorie

¹H-NMR - Spektrum von 36: siehe Abb. 2.14

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 30 (Diastereomere):

δ /ppm	Proton	Integration	Signalform
4.85	a ₂	1	m
4.62	a ₁	1	m
4.35	b ₁	1	q
4.13	b ₂	1	q

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 30 (Diastereomere)

Fortsetzung:	δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
	3.70	c_2	3	s
	3.66	c_1	3	s
	3.9 - 3.2	$\text{d}_{1,2}$	2	2x m
	1.9 - 1.2	e	6	m
	1.37	f_1	3	d
	1.30	f_2	3	d

$$J_{b,f} = 7 \text{ Hz}$$

IR - Spektrum von 36 (Film): u.a. 2950 s, 2870 m, 2850 m, 1755 vs, 1450 s, 1275 s, 1200 s, 1125 vs, 1040 s, 1020 s, 990 s

MS - Spektrum von 36: 187 (0.3%, $\text{M}^+ - \text{H}$), 129 (5.4%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), 101 (24%), 85 (100%, Tetrahydropyranyl-Kation)

6.2.14 Lithiumsalz des (S)-Milchsäuretetrahydropyranylethers 37

4 g des Tetrahydropyranylethers 36 (21 mmol) wurden mit 0.9 g LiOH-Monohydrat (21.4 mmol) in 100 ml Wasser bei Raumtemperatur bis zum Entstehen einer klaren Lösung gerührt (ca. vier Tage). Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die wäßrige Phase, die das Lithiumsalz enthielt, wurde zusammen mit 100 ml Benzol in einem 250 ml Kolben, mit Wasserabscheider, bis zur völligen Trocknung gekocht. Anschließend wurde das Benzol im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Das Lithiumsalz fiel hierbei in Form eines weißen Festkörpers an, der in einer Reibschale gepulvert und in einem Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt wurde.

Ausbeute: 3.8 g

96% der Theorie

6.2.15 4-Hydroxypenten-3-on-tetrahydropyranylether 38

Zunächst wurde eine Vinylolithium-Lösung, wie unter 6.2.7 beschrieben, hergestellt.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Argoneinleitungsrohr, Innenthermometer und Blasenähler wurden 5.9 g des Lithiumsalzes 37 (0.03 mol) in 100 ml Benzol und 150 ml Pentan gelöst und auf - 7 °C abgekühlt. Gleichzeitig wurde die Vinylolithium-Lösung auf - 7 °C erwärmt und anschließend im Argonstrom in die Lithiumsalz-Lösung gepumpt. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur eine Stunde nachgerührt und anschließend vier weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Ether aufgenommen und mit 400 ml halbgesättigter NH₄Cl-Lösung gewaschen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet; und anschließend wurden die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur abrotiert.

Ausbeute: 5.35 g

97% der Theorie

¹H-NMR - Spektrum von 38: siehe Abb. 2.15

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 38 (Diastereomere):

<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
6.80	a ₁	1	dd
6.66	a ₂	1	dd
6.45	b _{1,2}	1	2x dd
5.75	c _{1,2}	1	2x dd
4.65 u 4.52	d _{1,2}	1	2x m
3.47	e ₂	1	q
3.25	e ₁	1	q
4.0 - 3.2	f	2	2x m
2.0 - 1.1	g	6	m
1.37	h ₁	3	d
1.29	h ₂	3	d

$$J_{e,h} = 6.5 \text{ Hz}$$

IR - Spektrum von 38 (Film): u.a. 2940 s, 2870 m, 2850 m, 1700 s, 1610 s, 1400 s, 1200 s, 1130 s, 1075 s, 1035 vs, 1020 vs, 970 s

MS - Spektrum von 38: 129 (1.7%, $M^+ - C_2H_5O_2$), 111 (1.75%), 101 (0.7%, $M^+ - C_6H_9O_2$), 85 (100%, Tetrahydropyranyl-Kation)

6.2.16 Diels-Alder Reaktion von 38 mit Dimethylcyclopentadien

0.74 g des Vinylketons 38 (4 mmol) wurden in 19 ml Toluol gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 4 g des Dimethylcyclopentadiengemischs 3 + 9 (42 mmol) vierundzwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Reaktion wurde das Lösungsmittel, zusammen mit dem überschüssigen Dimethylcyclopentadien, im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Das Produkt bestand aus drei Diastereomerenpaaren.
Ausbeute: 1.1 g 99% der Theorie

¹H-NMR - Spektrum von 39: siehe Abb. 2.16

IR - Spektrum von 39 (Film): u.a. 2950 vs, 2870 s, 1710 s, 1440 s, 1200 m, 1130 s, 1080 vs, 1035 vs, 1020 vs, 980 s

MS - Spektrum von 39: 278 (1%, M^+), 204 (12%), 94 (78%, Retro Diels-Alder), 85 (100%, Tetrahydropyranyl-Kation)

6.2.17 Spaltung der Tetrahydropyranylether 39

Das Isomerengemisch der Diels-Alder Produkte 39 wurde in 100 ml Wasser gelöst und mit wenigen Tropfen einer hochverdünnten Methylenchlorid-Lösung von Bis-(trimethylsilyl)-sulfat³⁸⁾ versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt und

bei einem Umsatz von ca. 50% durch Zugabe von Na_2CO_3 gestoppt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur abrotiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt (100g Kieselgel 0.063 - 0.2 mm, Pentan/Essigester 8/1). Der nicht umgesetzte Tetrahydropyranylether wurde zurückgewonnen und konnte erneut einer Etherspaltung zugeführt werden. Die aus der Etherspaltung resultierenden Diels-Alder Produkte wurden auf bekannte Art und Weise, siehe 6.2.9, HPLC-mäßig getrennt.

Wenn man statt des Bis-(trimethylsilyl)sulfats verdünnte Salzsäure zur Etherspaltung verwendete, verlief die Reaktion schnell und unselektiv. Mit saurem Ionentauscher wurden mäßige Erfolge erzielt.

Die dünnschichtchromatographische Kontrolle war äußerst wichtig, da bei über 50%igem Umsatz die Selektivität stark abnahm.

Charakterisierung: siehe 6.2.9

6.2.18 1,5-Dimethylnorbornensäure 40ab

2 g des Dimethylnorbornensäuremethylesters 11 (11 mmol) wurden zu einer Lösung von 1g NaOH (25 mmol) in 50 ml Ethanol und 50 ml Wasser gegeben und bis zum vollständigen Umsatz des Esters bei Raumtemperatur gerührt (ca. zwei Tage). Danach wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die Dimethylnorbornensäure 40ab mit Ether extrahiert. Nach dem Abrotieren der Lösungsmittel fiel die racemische Säure in Form eines klaren Öls an, aus dem sie nach einiger Zeit kristallisierte.

Ausbeute: 1.75 g 95% der Theorie

$^1\text{H-NMR}$ - Spektrum von 40ab: siehe Abb. 2.22

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 40ab:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
5.31	a	1	m
2.68	b	1	dd
2.56	c	1	dm
2.03	d	1	ddd
1.73	e	3	d
1.49	f	1	ddd
1.40	g	3	s
1.33	h	1	ddd
1.22	i	1	d

<u>J/Hz:</u>	d	e	f	h	i
a	.	2.0	.	.	.
b	9.2	.	4.3	.	.
c	2.8	.	.	.	.
d	.	.	11.9	.	.
f	.	.	.	1.0	.
h	.	.	.	.	8.1

IR - Spektrum von 40ab (KBr): u.a. 3000 m, 2960 s, 2940 s, 2870 s, 2740 w, 2660 w, 2620 w, 2550 w, 1705 vs, 1630 w, 1440 m, 1425 m, 1380 m, 1280, 1230 s, 1215 s, 795 m

MS - Spektrum von 40ab: 166 (2.2%, M^+), 94 (100%, Retro Diels-Alder), 79 (54%, 94 - CH_3)

6.2.19 1,5-Dimethylnorbornensäure-(S)-
methylbenzylamide 43 und 44

Da die klassische Racematspaltung der 1,5-Dimethylnorbornensäure 40ab mit den Alkaloiden Cinchonidin, Strychnin und Brucin nicht möglich war, wurde die Synthese der Amide 43 und 44 ins Auge gefaßt.

Hierzu wurde 1g der Säure 40ab (6 mmol) in 25 ml Thionylchlorid unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das überschüssige Thionylchlorid abgezogen und das entstandene Säurechlorid 41 ohne weitere Aufarbeitung mit 10 ml Dioxan und tropfenweise mit 2 ml (S)-Methylbenzylamin 42 versetzt und zehn Minuten gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 100 ml Eiswasser geschüttet und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Da die Amide nicht kristallin, sondern schleimig anfielen, wurde die Mischung dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser neutral gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nachdem die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt worden waren, blieb ein gelbliches Öl zurück, das nach einiger Zeit kristallisierte. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule (100 g, 0.063 - 0.2 mm, Pentan/Essigester 8/1) chromatographiert.

MS- und 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Norbornendoppelbindung unter den Versuchsbedingungen HCl addierte. Dies wurde bei den folgenden Versuchen durch eine niedrigere Reaktionstemperatur und eine Verdünnung des Thionylchlorids mit Benzol weitestgehend vermieden. Obige Versuchsbeschreibung wurde wie folgt geändert: 10 mg der Säure wurden in 5 ml Benzol und 1 ml Thionylchlorid zweiundsiebzig Stunden bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Thionylchlorids wurde, wie oben beschrieben, mit jeweils einem Zehntel des Ansatzes weitergearbeitet. Eine Synthese im größeren Maßstab erschien wegen der sehr niedrigen Ausbeuten und der schlechten Zugänglichkeit der Säure 40ab wenig sinnvoll.

¹H-NMR - Spektren von 43 und 44: siehe Abb. 2.21 und 22

IR - Spektrum von 43 (KBr): u.a. 3400 m, 3280 s, 3060 w, 2960 s, 2920 s, 2900 m, 1640 vs, 1540 s, 1450 m, 1395 m, 1380 s, 1240 m, 800 m, 755 m, 695 s

MS - Spektrum von 43: 269 (12%, M⁺), 176 (62%, M⁺ - C₇H₉), 105 (74%, +C₂H₄Ph), 94 (100%, Retro-Diels-Alder)

IR - Spektrum von 44 (KBr): u.a. 3490 w, 3280 s, 3060 w, 3040 w, 2960 s, 2920 s, 2860 m, 1650 vs, 1535 vs, 1450 m, 1385 m, 1240 m, 1225 w, 800 w, 795 w, 765 w, 755 m, 695 s

MS - Spektrum von 44: 269 (15%, M⁺), 176 (72%, M⁺ - C₇H₉), 105 (76%, +C₂H₄Ph), 94 (100%, Retro-Diels-Alder)

6.2.20 Versuche zur direkten Synthese der Amide 43 und 44 aus der Säure 40ab und dem Amin⁴¹⁾ 42

a)

0.32 g Triphenylphosphin (1.2 mmol) wurden mit 1.2 ml Tetrachlorkohlenstoff (12 mmol) in 3.6 ml THF unter Argon dreißig Minuten zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend im Eisbad auf 5 °C abgekühlt und mit 0.2 g Dimethylnorbornensäure 40ab versetzt und gerührt. Nach zehn Minuten wurden 0.29 g desamins 42 (2.4 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch fünfundvierzig Minuten unter Rückfluß gekocht. Da dünnschichtchromatographisch die beiden gewünschten Amide nur in Spuren zu detektieren waren, wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet.

b)

0.32 g Triphenylphosphin (1.2 mmol), 0.47 g Bromtrichlormethan (2.4 mmol), 0.2 g 1,5-Dimethylnorbornensäure 40ab (1.2 mmol) und 0.29 g Methylbenzylamin 42 (2.4 mmol)

wurden in 3.6 ml THF zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. In diesem Fall konnten zwar während der Reaktion die Amide dünnstschichtchromatographisch nachgewiesen werden, da die Reaktion nicht vollständig und zudem nur unselektiv ablief, wurde ebenfalls auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

Scoutingversuche mit Benzoesäure und dem Amin 42 erbrachten nach Methode a), 60% und nach Methode b) 85% des entsprechenden Amids.

6.2.21 Sulfinsäuremethylesterchlorid⁴⁴⁾ 46

In einem 50 ml Zweihalskolben, der mit Tropftrichter und Blasenähler bestückt war, wurden 30 g Thionylchlorid (0.25 mol) vorgelegt und auf - 20 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 8 g Methanol (0.25 mol) sehr langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch zwei Stunden nachgerührt. Anschließend wurde das Produkt bei 60 torr im Wasserstrahlvakuum und einer Kopftemperatur von 35 - 36 °C destilliert.

Ausbeute: 23.5 g 82% der Theorie

Der Siedepunkt entsprach der Literaturangabe⁴⁴⁾. Auf eine weitere Charakterisierung von 46 wurde wegen der möglichen Explosionsgefahr (schlagartiges Zersetzen in Schwefeldioxid und Methylchlorid) verzichtet. Die Substanz wurde, um einem langsamen Zerfall vorzubeugen, in einem Dewar-Gefäß bei - 78 °C aufbewahrt.

6.2.22 Versuch der Synthese des Methylbenzylamin- thionamidsäuremethylesters⁴⁵ 47

In einem 25 ml Kolben wurden 2.42 g (S)-Methylbenzylamin 42 (0.02 mol) in 7.5 ml Ether gelöst. Unter Eiskühlung und Argon wurden tropfenweise 1.15 g Sulfinssäuremethylesterchlorid (0.01 mol) zugegeben. Nach vierzehn Stunden wurde das abgeschiedene Salz mit wenig Wasser ausgewaschen, die Etherphase mit Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts konnten unter anderem Signale des gesuchten Produkts 47 beobachtet werden. Das Amid entzog sich jedoch jeglichen Isolationsversuchen. Durch getrenntes Lösen der beiden Reaktanden in CDCl₃ und nachfolgende Vereinigung der Lösungen in einem NMR-Proberöhrchen, war die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums von 47 möglich, siehe Abb. 2.18.

6.2.23 N-Isopropyl-methylbenzylamin 48

12.1 g (S)-Methylbenzylamin (0.1 mol) wurden in 50 ml Aceton unter Zugabe von 0.5 g Pd/C bis zum vollständigen Umsatz des Amins mit Wasserstoff hydriert. Danach wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel Aceton und daraus entstandenes Isopropanol im Wasserstrahlvakuum abrotiert.

Ausbeute: 15.6 g 96% der Theorie

¹H-NMR - Spektrum von 48: siehe Abb. 2.19

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 48:

<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
7.28	a	5	m
3.87	b	1	q
2.63	c	1	Septett
1.32	d	3	d
0.99	e	6	2x d

IR - Spektrum von 48 (Film): u.a. 3080 w, 3060 w, 3020 m, 2960 vs, 2920 s, 2360 s, 1600 w, 1490 s, 1450 s, 1380 s, 1365 s, 1170 s, 760 s, 700 vs

MS - Spektrum von 48: 163 (3%, M'), 148 (100%, M' - CH₃), 105 (95%, M' - C₃H₈N), 44 (81%, C₂H₆N')

6.2.24 N-Isopropyl-methylbenzylamin-
thionamidsäuremethylester 49

In einem 25 ml Kolben wurden 3.26 g N-Isopropyl-(S)-methylbenzylamin 48 (0.02 mol) in 7.5 ml Ether gelöst. Unter Eiskühlung und Argon wurden tropfenweise 1.15 g Sulfinssäuremethylesterchlorid (0.01 mol) zugegeben. Nach vierzehn Stunden wurde das abgeschiedene Salz mit wenig Wasser ausgewaschen und die Etherphase mit Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Nach Filtration und Abziehen der Lösungsmittel verblieben 0.9 g Rohprodukt (40% der Theorie). Dieses wurde säulenchromatographisch (100g Kieselgel, 0.063 - 0.2 mm, Pentan/Essigester 8/1) gereinigt.

¹H-NMR - Spektrum von 49: siehe Abb. 2.20

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 49:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
7.30	a	5	m
5.10	b	1	2x q
3.60	c	1	m
3.50	d	3	2x s
1.60	e	3	d
1.28	f	3	2x d
0.95	g	3	d

IR - Spektrum von 49 (Film): u.a. 3095 vw, 3060 w, 3030 w, 2980 s, 2930 m, 1685 vw, 1600 vw, 1495 w, 1450 m, 1390 m, 1380 m, 1370 m, 1180 s, 1150 vs, 1100 s, 995 s, 950 s, 755 s, 700 s, 660 vs, 610 vs

MS - Spektrum von 49: 241 (0.4%, M⁺), 226 (3.8%, M⁺ - CH₃), 210 (3.3%, M⁺ - OCH₃), 162 (10%, M⁺ - SO₂CH₃), 148 (30%, M⁺ - SO₂NCH₃), 105 (100%, Methylbenzyl⁺)

6.2.25 Versuch der Acidolyse des Thionamids 49 mit der 1,5-Dimethylnorbornensäure⁴³⁾ 40ab

1.15 g des Thionamidsäureesters 49 (4.8 mmol) wurden in 10 ml Pyridin gelöst und unter Argon mit 0.2 g 1,3-Dimethylnorbornensäure 40ab versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit war dünnschichtchromatographisch kein Umsatz festzustellen. Aus diesem Grund wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet.

6.2.26 Acrylsäurechlorid⁴⁷⁾

In einem 500 ml Kolben mit Vigreux-Kolonne und Destillationsbrücke wurden 72 g Acrylsäure (1 mol) und 140 g Benzoylchlorid (1 mol) mit 0.15 g Hydrochinon (zur Stabilisierung) auf 190 °C erhitzt. Das Acrylsäurechlorid destillierte bei einer Kopftemperatur von 59 °C in die Vorlage, in die vorher einige Hydrochinon-Kristalle gegeben wurden. Das Rohprodukt wurde in der gleichen Apparatur nochmals destilliert.

Ausbeute: 27 g 30% der Theorie

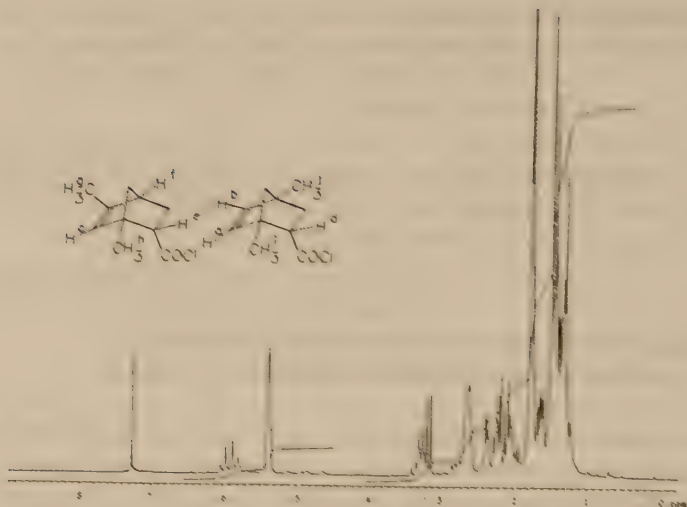


Abb. 6.5: ^1H -NMR - Spektrum von 41 und 52 (CDCl_3 , 80 MHz)

6.2.27 Dimethylnorbornensäurechlorid 41

In einem 250 ml Kolben wurden unter Argon 1.5 g Dimethylcyclopentadien 3 + 9 (16 mmol) in 100 ml Toluol tropfenweise mit 1.12 g Acrylsäurechlorid 51 (12 mmol) versetzt. Nachdem zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Toluol und das überschüssige Dimethylcyclopentadien bei 33°C abrotiert und das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum übergeschwitzt.

Ausbeute: 1.9 g

86% der Theorie

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 41 und 52:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
5.95	a	1	d
5.89	b	1	d
5.39	c	1	m
3.30	d	1	dd
3.22	e	1	dd
2.63	f	1	dm
1.80	g	3	d
1.49	h	3	s
1.43	i	3	s
1.30	j	3	s

IR - Spektrum von 41 und 52 (Film): u.a. 3050 w, 2960 vs, 2880 s, 1795 vs, 1630 w, 1445 s, 740 vs, 705 vs

MS - Spektrum von 41 und 52: 184 (1.8%, M^+), 149 (7.6%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 94 (100%, C_7H_{10} Retro-Diels-Alder), 79 (46%, 94 - CH_3)

6.2.28 Synthese der Amide⁴⁸⁾ 43 und 44 aus

(S)-Methylbenzylamin 42 und dem Säurechlorid 41

In einem 25 ml Kolben mit 10 ml Tropftrichter wurden 0.5 g des Dimethylnorbornensäurechlorids 41 (2.7 mmol) in 10 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 2 g (S)-Methylbenzylamin 42 (16.5 mmol) in 5 ml Dioxan versetzt. Nach zwanzig-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf 100 ml Eiswasser gegossen und mit konzentrierter Salzsäure ange-

säuert. Anschließend wurde dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (200 g Kieselgel, 0.063 - 0.2 mm, Pentan/Essigester 8/1) gereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ - Spektren von 43 und 44: siehe Abb. 2.21 und 22
weitere Charakterisierung von 43 und 44: siehe 6.2.19

6.2.29 Amidspaltungsversuche

Bei den verschiedenen Versuchen die Amide 43 und 44 zu spalten, wurden jeweils 0.1 g der Amide (0.8 mmol) in einem 25 ml Kolben mit Rückflußkühler mit 10 ml der entsprechenden Reagenzlösung versetzt. Die Reaktionstemperatur lag am Anfang jeweils bei Raumtemperatur und wurde, ausgenommen bei den Verseifungsversuchen mit Alkalihydroxiden, langsam bis auf Siedetemperatur gesteigert. Die Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Folgende Reagenzlösungen wurden erfolglos getestet:

- a) verdünnte Salzsäure⁴⁹⁾
- b) konzentrierte Salzsäure⁵⁰⁾
- c) konzentrierte Salzsäure/Essigsäure⁵¹⁾ 1/2
- d) 2 N und 4 N NaOH-Lösung
- e) 2 N und 4 N KOH-Lösung
- f) Außerdem wurde versucht, die Amide mit NaO_2 ⁵²⁾ zu spalten. Hierzu wurden 1.8 g Amid (15 mmol) in 50 ml siedendem Wasser vorsichtig (Explosionsgefahr) portionsweise mit 0.91 g NaO_2 versetzt. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und vorsichtig mit

konzentrierter Salzsäure angesäuert. Anschließend wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die erwartete 1,5-Dimethylnorbornensäure konnte dünnschichtchromatographisch nicht detektiert werden.

g) Ebenso erfolglos blieben Versuche, das Amid in Benzol mit KO_2 /18-Krone-6 zu spalten.

6.2.30 1,5-Dimethylnorbornensäure-(S)-borneolester 54a

In einem 50 ml Kolben wurden 5.4 g des Säurechlorids 41 (29 mmol) in 20 ml Pyridin gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 6.2 g (S)-Borneol (41 mmol) in 10 ml

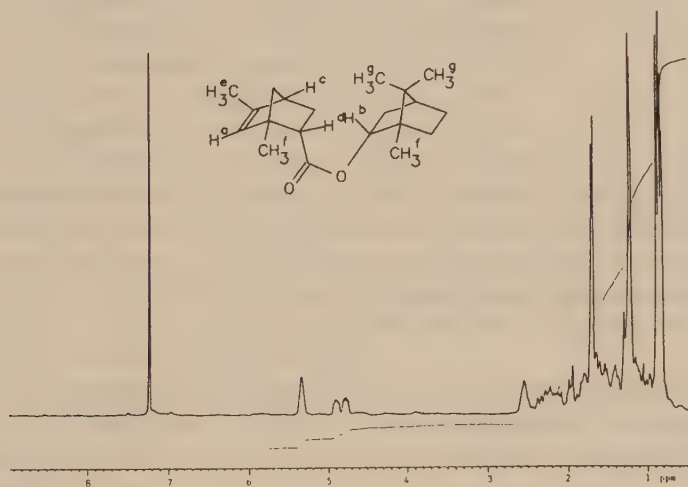


Abb. 6.6: ^1H -NMR - Spektrum von 54a (CDCl_3 , 80 MHz)

Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt, dann auf 0 °C abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert und in 200 ml Wasser aufgenommen. Anschließend wurde dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 und Filtration wurden die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das Rohprodukt wurde über 200 g Kieselgel (0.063 - 0.2 mm) mit Pentan/Essigester 8/1 chromatographiert. Der *endo*-Ester 54a konnte dünn-schichtchromatographisch abgetrennt werden.

Ausbeute: 7.4 g 85% der Theorie (Rohprodukt)

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 54a:

δ/ppm	Proton	Integration	Signalform
5.50	a	1	m
4.85	b	1	2x m
2.56	c	1	m
2.32	d	1	dd
1.70	e	3	d
1.20	f	6	2x s
0.88	g	9	4x s diaster.

Zuordnung der restlichen Signale nicht zweifelsfrei möglich

IR - Spektrum von 54a (Film): u.a. 3040 w, 2950 vs, 2870 s, 2730 vw, 1730 vs, 1630 w, 1450 s

MS - Spektrum von 54a : 302 (0.6%, M^+), 208 (0.8%, M^+ - C_7H_{10} , Retro Diels-Alder), 149 (11%, M^+ - Borneolat), 94 (100%, Retro Diels-Alder)

6.2.31 Versuche zur Spaltung der Borneolester 54a und 55a

Zur Esterhydrolyse wurden in einem 25 ml Kolben mit Rückflußkühler jeweils 100 mg der Ester (0.3 mmol) mit 10 ml der entsprechenden Reagenzlösung zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn kein Umsatz des Esters zu beobachten war, wurde die jeweilige Reaktionstemperatur bis zum Sieden des Lösungsmittels erhöht. Bei den Verseifungsversuchen mit Alkalihydroxiden wurde auf eine Temperaturerhöhung, wegen der damit verbundenen Isomerisierungsgefahr, verzichtet. Es wurden Versuche mit folgenden Reagenzlösungen durchgeführt:

- a) verdünnte Salzsäure
- b) konzentrierte Salzsäure
- c) konzentrierte Salzsäure/Essigsäure 1/2
- d) 6 N H_2SO_4 /Essigsäure 1/2
- e) 2 N und 4 N NaOH

f) Außerdem wurde versucht, 1g der Ester (3.3 mmol) mit 1 mmol 18-Krone-6 in 20 ml trockenem Benzol mit 0.56 g KOH (10 mmol)⁵⁵⁾ umzusetzen. Dazu wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur vierundzwanzig Stunden gerührt, anschließend mit 25 ml Wasser verdünnt und mit 6 N Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Dünnschichtchromatographisch konnte keine 1,3-Dimethylnorbornensäure 40ab nachgewiesen werden.

g) Ebenso wenig Erfolg hatte ein Versuch mit 3.02 g Ester (0.01 mol), der mit 0.96 g Methylsulfonsäure (0.01 mol) in 20 ml 90%iger Essigsäure fünf Stunden unter Rückfluß gekocht wurde⁵⁶⁾.

f) Auch Versuche mit Trimethylsilyljodid⁵⁷⁾, das in situ aus Trimethylsilylchlorid und KJ generiert wurde, brachten nicht den gewünschten Erfolg.

6.2.32 Dimethylnorbornensäure-(+)-s-butylester 54b u. 55b

Zur Synthese dieser Ester wurden, der Vorschrift 6.2.30 entsprechend, 0.5 g (+)-s-Butylalkohol 53b (7.5 mmol) mit 0.93 g Säurechlorid 41 umgesetzt.

Ausbeute: 0.73 g 68%

Das durch Säulenchromatographie gereinigte Produkt konnte gaschromatographisch (Fraktonitril 20% auf Chromosorp P, 2 m, 120 °C) getrennt werden.

¹H-NMR - Spektrum von 54b und 55b: siehe Abb. 6.7 und 6.8

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 54b:

δ /ppm	Proton	Integration	Signalform
5.25	a	1	m
4.79	b	1	Sextett
2.63	c	1	dd
2.55	d	1	m
2.00	e	1	ddd
1.75	f	3	d
1.42	g	3	s

Zuordnung der restlichen Signale nicht zweifelsfrei möglich

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 55b:

δ /ppm	Proton	Integration	Signalform
5.87	a	1	d
5.79	b	1	d
4.79	c	1	Sextett
2.75	d	1	dd

Zuordnung der restlichen Signale nicht zweifelsfrei möglich

IR - Spektrum von 54b und 55b (Film): u.a. 3040 w, 2960 s, 2870 m, 2730 vw, 1730 vs, 1630 w, 1450 m, 1370 m, 1280 m, 1175 s, 1125 s, 1115 s

MS - Spektrum von 54b und 55b: 222 (1.2%, M⁺), 149 (12%, M⁺ - s-Butanolat), 94 (100%, Retro Diels-Alder), 79 (20%, 94 - CH₃)

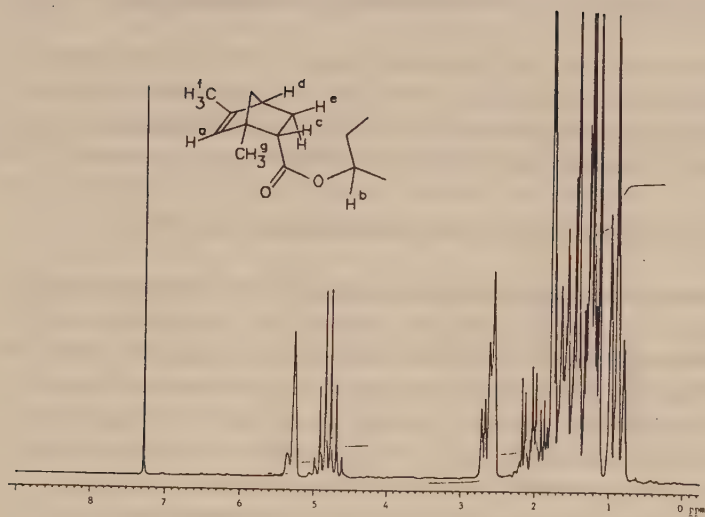


Abb. 6.7: ^1H -NMR - Spektrum von **54b** (CDCl_3 , 80 MHz)

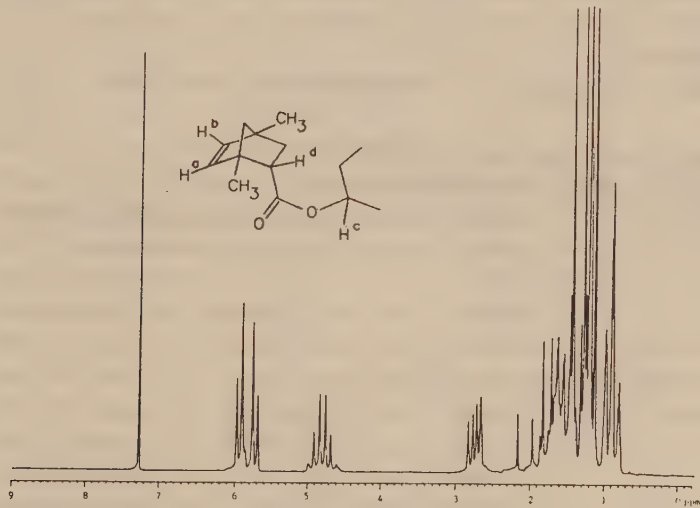


Abb. 6.8: ^1H -NMR - Spektrum von **55b** (CDCl_3 , 80 MHz)

6.2.33 Versuche zur Spaltung der *s*-Butylester 54b und 55b

Die Versuche zur Spaltung der *s*-Butylester entsprachen denen der Borneolester, siehe 6.2.31. Sie wurden parallel mit den gleichen molaren Verhältnissen durchgeführt. Es wurden ebenfalls nur negative Ergebnisse erhalten.

6.2.34 Dimethylnorbornensäurebenzylester 57 und 58

In einem 50 ml Kolben wurden 5.4 g des Säurechlorids 41 (29 mmol) in 20 ml Pyridin gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 4.5 g Benzylalkohol (41 mmol) in 10 ml Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt, dann auf 0 °C abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert und in 200 ml Wasser aufgenommen. Anschließend wurde dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ und Filtration wurden die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das Rohprodukt wurde über 200 g Kieselgel (0.063 - 0.2 mm) mit Pentan/Essigester 8/1 chromatographiert.

Ausbeute: 5.4 g

72% der Theorie

¹H-NMR - Spektrum von 57: siehe Abb. 2.23

Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von 57:

<u>δ/ppm</u>	<u>Proton</u>	<u>Integration</u>	<u>Signalform</u>
7.32	a	5	s
5.21	b	1	m
5.07	c	2	s
2.70	d	1	dd
2.55	e	1	dm
2.01	f	1	ddd
1.76	g	3	d
1.60	h	1	ddd
1.38	i	3	s

Zuordnung der restlichen Signale nicht zweifelsfrei möglich

IR - Spektrum von 57 und 58 (Film): u.a. 3090 vw, 3060 w, 3030 m, 2960 s, 2870 m, 1735 vs, 1495 m, 1455 s, 1375 m, 1345 m, 1275 m, 1160 vs, 695 s

MS - Spektrum von 57 und 58: 256 (0.4%, M⁺), 165 (1.85%, M⁺ - Benzyl), 149 (0.35%, M⁺ - Benzylat), 94 (100%, Retro Diels-Alder), 91 (22%, Benzylkation), 79 (20%, 94 - CH₃)

6.2.35 Trennung der Dimethylnorbornensäurebenzylester

Die Enantiomerentrennung erfolgte über eine semipräparative HPLC-Cellulosetriacetat-Säule, bei einem Durchfluß von 1.7 ml/min und einem Druck von ca. 5 psi. Als Laufmittel wurde 96% Ethanol verwendet. Da keine Basislinientrennung auftrat, wurde sechsmal nachgetrennt. Die Ester konnten nicht in enantiomerenreiner Form gewonnen werden. Der 1,4-Dimethylester 58 wurde in der 57(-)-Fraktion angereichert.

6.2.36 Verseifung des (+)-Benzylesters 57(+)

50 mg des (+)-Benzylesters 57(+) (0.2 mmol) wurden in einem 10 ml Kolben bei Raumtemperatur mit 5 ml 2 N NaOH-Lösung (200 mmol) verseift. Die Reaktionsmischung wurde nach vierundzwanzig Stunden dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert, die wäßrige Phase mit verdünnter Salzsäure angesäuert und anschließend ebenfalls dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten letzten drei Etherphasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum blieb die Säure 40b als leicht gelbliches Öl zurück.

Ausbeute: 25 mg 78% der Theorie

¹H-NMR - Spektrum von 40b: siehe Abb. 2.25

6.2.37 Abbau des Diels-Alder Produkts 32 mit NaJO_4

35 mg des Diels-Alder Addukts 32 (0.18 mmol) wurden in 6 ml THF mit 250 mg NaJO_4 (1.17 mmol) in 3 ml Wasser versetzt und bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Abbau der Diels-Alder Verbindung gerührt. Das Rohprodukt wurde über eine Filtriersäule (50 g Kieselgel, 0.063 - 0.2 mm, Pentan/Essigester 8/1) gereinigt. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand über eine Säule (Bedingungen wie oben) chromatographiert.

Ausbeute: 32 mg

Das Produkt 40a konnte nicht rein erhalten werden.

6.2.38 Shiftversuche mit 40a

Bei den Shiftversuchen mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ wurde das Shiftreagenz in ca. 5 mg Portionen zu der CDCl_3 -Lösung von 17 mg 40a gegeben. Als nach der vierten Zugabe ein beachtlicher Tieffeld-Shift des vinylischen Protons erreicht war, wurde die enantiomerenreiche Säure 40b aus der Verseifung des (+)-Benzylesters als CDCl_3 -Lösung vorsichtig zudosiert. Bei der nachfolgenden Messung wurde ein zweites vinylisches Protonen-Signal, das etwas Hochfeld-verschoben war, beobachtet. Dieses Signal wuchs durch weitere Zugabe der Säure 40b, während das Signal des Tieffeld-verschobenen Protons der aus dem Abbau stammenden Säure unverändert blieb.

7. Literaturverzeichnis

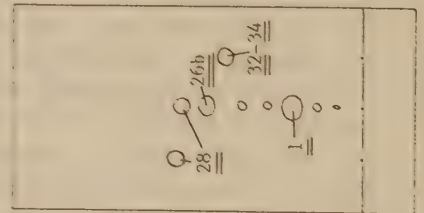
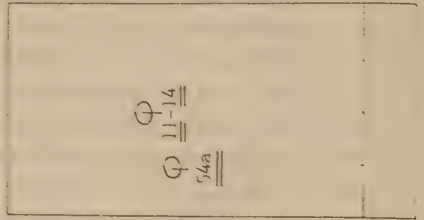
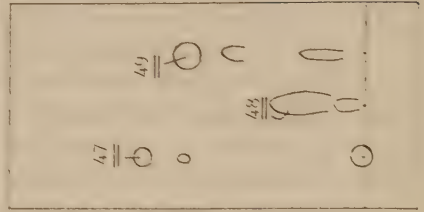
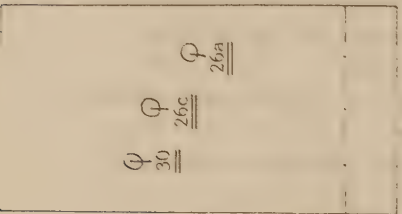
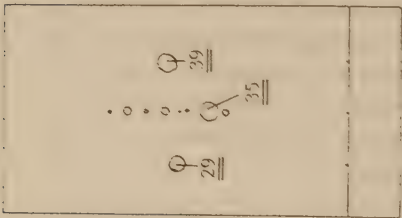
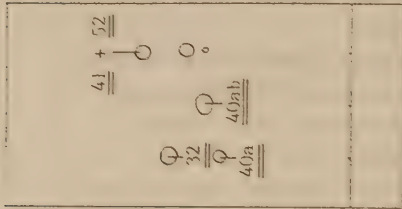
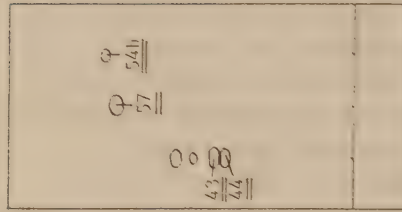
1. K. Alder u. G. Stein, Ang. Chem. 50, 510 (1937)
- 2a. R. Hoffmann u. R.B. Woodward, Ang. Chem. 81, 797 (1969)
- b. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 571, 157 (1951)
- c. K. Alder u. M. Schumacher, Fortsch. chem. org. Naturstoffe 10, 1 (1953)
- 3a. L. Salem, Am. Chem. Soc. 90, 553 (1968)
- 3b. M.J.S. Dewar, Tetrahedron, Suppl. 8, Part I, 75 (1966)
4. C.G. Cardenas, Chem. Commun. 1970, 134
5. siehe Lit. 7, 10 - 16
- 6a. W. Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 349 (1904)
- b. W. Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1368 (1904)
7. S. Masamune, W. Choy, J.S. Petersen u. L.R. Sita, Angew. Chem. 97, 1 (1985)
- 8a. H.M. Walborsky, L. Barash und T.C. Davis, J. Org. Chem. 26, 4778 (1961)
- b. H.M. Walborsky, L. Barash und T.C. Davis, Tetrahedron 19, 2333 (1963)
- 9a. V. Prelog, Helv. Chim. Acta 65, 308 (1953)
- b. V. Prelog, Helv. Chim. Acta 65, 1178 (1953)
10. L.A. Paquette in J.D. Morrison, Asymmetric Synthesis, Vol. 3B, Academic Press, New York 1984, S. 455
11. W. Oppolzer, Angew. Chem. 96, 840 (1984)
12. G. Helmchen, R. Karge u. J. Weetman, Mod. Synth. Meth. 4, 261 (1986)
13. H. Wurziger, Kontakte (Merk, Darmstadt) 2, 3 (1984)
14. P. Welzel, Nachr. Chem. Techn. Lab. 1983, 979
15. D.A. Evans, K.T. Chapman und J. Bisaha, J. Am. Chem. Soc. 110 (4), 1238 (1988)
- 16a. W. Choy, L.A. Reed u. S. Masamune, J. Org. Chem. 48, 1137 (1983)
- b. S. Masamune, L.A. Reed, J. Davis u. W. Choy, J. Org. Chem. 48, 4441 (1983)
17. Zusammenfassung: J.I. Seeman, Chem. Rev. 83, 83 (1983)

18. U. **Berlage**, Dissertation Univ. Bochum (1987)
19. V.A. Mironov, E.V. Sobolev und A.N. Elizarova,
Tetrahedron 19, 1939 (1963)
20. S. McLean und P. Haynes, Tetrahedron Letters 1964, 2385
- 21a. U. Burkert u. N.L. Allinger, "Molecular Mechanics",
ACS Monograph 177, Am. Chem. Soc., Washington D.C.
1982
- b. N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller u.
D.H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. 93, 1637 (1971)
- c. N.L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 1 (1976)
22. W. Roth private Mitteilung
23. K.N. Houk, org. chem. Kolloquium vom 2.9.88,
Ruhr-Universität Bochum
24. C. Aso und O. Ohara, Makromol. Chem. 127, 78 (1969)
25. S. McLean und P. Haynes, Canad. J. Chem. 41, 1231 (1963)
26. V.I. Mstislavsky, V.A. Kornevsky, N.M. Sergejev und
V.N. Solkan, Org. Magn. Reson. 8(7), 368 (1976)
27. R.M. Acheson und Sir R. Robinson,
J. Chem. Soc. 1952(1), 1127 (1952)
28. S. McLean und P. Haynes, Tetrahedron 21, 2313 (1965)
29. S. McLean und P. Haynes, Tetrahedron 21, 2329 (1965)
30. J.M. Mellor und C.F. Webb, J.C.S. Perkin II 1974, 26
31. S. Hannesian u. P. Lavallee, Can. J. Chem. 53, 2975 (1975)
32. H. Neumann und D. Seebach, Chem. Ber. 111, 2785 (1978)
33. E.J. Corey u. A. Venkateswaren,
J. Am. Chem. Soc. 94, 6190 (1972)
34. M. Feld, Diplomarbeit Köln 1966
35. M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P.A. Grieco,
J. Org. Chem. 42, 3772 (1977)
36. R. Beier und B.P. Mundy, Synth. Commun. 9, 271 (1979)
37. A. Bongini, G. Cardillo, M. Orena und S. Sandri,
Synthesis 1979, 618
38. Y. Morizawa, I. Mori, T. Hiyama und H. Nozaki,
Synthesis 1981, 899

39. T. Schubert, F. Kunisch und P. Welzel,
Tetrahedron 39, 2211 (1983)
- 40a. J.A. Berson u. D.A. Ben-Efraim,
J. Am. Chem. Soc. 81, 4083 (1959)
- b. z.B.: P.H. Boyle, Chem. Soc. 25, 323 (1971)
41. L.E. Barstow und V.J. Hruby, J. Org. Chem. 36, 1305 (1971)
42. Beckwith in Zabicky, "The Chemistry of Amides",
S. 99, Interscience Publisher, New York (1970)
43. H.G.O. Becker und K.F. Funk, J. prak. Chem. 14, 55 (1961)
44. W. Voss und E. Blanke, Liebigs Ann. Chem. 485, 258 (1931)
45. G. Zinner, Chem. Ber. 91, 966 (1958)
46. Organikum, Aufl. 15, S. 543,
VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaft, Berlin 1976
47. G.H. Stempel, Jr., R.P. Cross und R.P. Mariella,
J. Am. Chem. Soc. 72, 2299 (1950)
48. Organikum, Aufl. 15, S. 513,
VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaft, Berlin 1976
49. S. Terashima und S. Jew, Tetrahedron Lett. 1977, 1005
50. C.Y. Meyers und L.E. Miller,
Org. Synth. Coll. IV, 39 (1963)
51. J. Anatol und A. Medete, Synthesis 1971, 538
52. L.A. Carpino, P.H. Terry und S.D. Thatte,
J. Org. Chem. 31, 2867 (1966)
53. H.L. Vaughan und M.D. Robbins,
J. Org. Chem. 40, 1187 (1975)
54. Organikum, Aufl. 15, S. 502,
VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaft, Berlin 1976
55. J.S. Filippo, Jr., L.J. Romanov, C.-I. Chern und
J.S. Valentine, J. Org. Chem. 41, 586 (1976)
56. B. Loev, Chem. Ind. 1964, 193
57. G.A. Olah, S.C. Narang, B.G.B. Gupta und R. Malhotra,
J. Org. Chem. 44, 1247 (1979)
58. R. Boese, priv. Mitteilung, Universität Essen
59. N.L. Allinger, R.A. Kok und M.R. Iman,
J. Comput. Chem. 9, 591 (1988)

8. Anhang

8.1 Dünnschichtchromatogramme



8.2 Parametersätze*

A)	1	0	1010101	0.200	0.270	0.093
	2	0	1010105	0.000	0.000	0.257
	3	0	5010105	0.000	0.000	0.237
	4	0	1010102	0.170	0.270	0.093
	5	0	2010102	2.100	0.270	0.093
	6	0	2010105	0.000	0.000	0.500
	7	0	1010201	0.400	0.000	0.500
	8	0	1010202	-0.440	0.240	0.040
	9	0	1010205	0.000	0.000	0.010
	10	0	2010201	0.000	0.000	0.300
	11	0	2010202	0.100	0.000	0.500
	12	0	2010205	0.000	0.000	0.600
	13	0	5010201	0.000	0.000	0.540
	14	0	5010202	0.000	0.000	-0.240
	15	0	5010205	0.000	0.000	0.520
	16	0	1020201	-0.100	15.000	0.000
	17	0	1020202	-0.270	15.000	0.000
	18	0	1020205	0.000	15.000	0.000
	19	0	2020202	-0.930	15.000	0.000
	20	0	2020205	0.000	15.000	-1.060
	21	0	5020205	0.000	15.000	0.000
	22	0	1010104	0.200	-0.260	0.093
	23	0	2010104	0.000	0.000	0.093
	24	0	4010104	0.000	0.000	0.093
	25	0	4010105	0.000	0.000	0.100
	26	0	4010201	0.000	0.000	0.780
	27	0	4010202	0.000	0.000	0.160
	28	0	4010205	0.000	0.000	0.780
	29	0	1010103	0.200	0.200	0.000
	30	0	2010103	0.000	0.000	0.180
	31	0	3010103	0.000	0.000	0.180
	32	0	3010105	0.000	0.000	0.180
	33	0	1010203	0.000	0.000	0.457
	34	0	3010201	0.000	0.000	0.000
	35	0	3010202	0.000	0.000	0.100
	36	0	3010205	0.000	0.000	0.000
	37	0	5010203	0.000	0.000	0.457
	38	0	1010301	0.550	-0.180	0.400
	39	0	1010302	0.000	0.000	-0.110
	40	0	1010305	0.350	0.000	0.250
	41	0	1010307	-0.980	0.240	0.000
	42	0	2010301	0.000	0.000	0.000
	43	0	2010305	0.000	0.000	0.000
	44	0	2010307	0.000	0.000	-0.350
	45	0	3010301	0.000	0.000	0.000
	46	0	3010305	0.000	0.000	0.000
	47	0	3010307	0.000	0.000	-0.350
	48	0	5010301	0.000	0.000	0.130
	49	0	5010302	0.000	0.000	-0.250
	50	0	5010305	0.180	0.000	0.275
	51	0	5010307	-0.167	0.000	-0.100
	52	0	1020203	0.000	15.000	0.000
	53	0	2020203	0.000	15.000	0.000
	54	0	3020203	0.000	15.000	0.000
	55	0	3020205	0.000	15.000	0.000
	56	0	1020301	-1.180	10.379	0.000
	57	0	1020302	0.000	9.920	0.000
	58	0	1020305	1.130	10.379	0.000
	59	0	1020307	0.000	10.379	0.000
	60	0	1020301	0.000	1.000	0.000

*) Parametersätze:

A) σ -ModellB) π -ModellC) σ - π -Modell

61	0	2020302	0.000	9.820	0.000
62	0	2020305	0.000	1.000	0.000
63	0	2020307	2.000	1.500	0.000
64	0	5020301	0.000	1.000	0.000
65	0	5020302	0.400	9.820	0.000
66	0	5020305	0.000	1.000	0.000
67	0	5020307	0.000	1.500	0.000
68	0	1010104	0.100	0.100	0.180
69	0	2010104	0.000	0.000	0.180
70	0	3010104	0.000	0.000	0.180
71	0	4010104	0.000	-0.400	0.180
72	0	5010104	0.000	0.000	0.180
73	0	6010104	0.000	-0.600	0.300
74	0	1010204	0.000	0.000	0.000
75	0	2010204	0.000	0.000	0.000
76	0	5010204	0.000	0.000	0.540
77	0	6010201	0.000	0.000	0.000
78	0	6010202	0.000	0.000	0.000
79	0	6010205	0.000	0.000	0.000
80	0	6010301	0.000	0.000	0.000
81	0	6010305	0.000	0.000	0.000
82	0	6010307	0.000	0.000	0.000
83	0	1010401	0.400	0.520	0.467
84	0	1010402	0.000	0.000	0.400
85	0	1010404	0.000	0.000	0.403
86	0	1010420	0.000	0.000	0.000
87	0	1010421	0.800	0.000	0.090
88	0	2010401	0.000	0.000	0.403
89	0	2010420	0.000	0.000	0.000
90	0	2010421	0.000	0.000	0.090
91	0	3010401	0.000	0.000	0.403
92	0	3010420	0.000	0.000	0.000
93	0	3010421	0.000	0.000	0.090
94	0	5010401	0.000	0.000	0.530
95	0	5010402	0.000	0.000	0.530
96	0	5010404	0.000	0.000	0.403
97	0	5010420	0.000	0.000	0.000
98	0	5010421	0.000	0.000	0.200
99	0	6010401	0.500	-0.420	0.000
100	0	6010404	0.000	0.000	0.403
101	0	6010420	0.000	1.000	0.000
102	0	6010421	0.000	0.000	0.000
103	0	1020204	-1.200	18.250	0.000
104	0	2020204	0.000	18.250	0.000
105	0	5020204	0.000	18.250	0.000
106	0	6020204	-2.000	18.250	0.000
107	0	1020401	2.300	4.000	0.000
108	0	1020402	0.000	0.000	0.000
109	0	1020420	0.000	0.000	0.000
110	0	1020421	0.000	0.000	0.000
111	0	2020401	3.530	2.300	-3.530
112	0	2020402	0.000	0.000	0.000
113	0	2020420	0.000	0.000	0.000
114	0	2020421	1.000	1.450	0.000
115	0	2020428	2.000	1.700	-2.000
116	0	5020401	3.000	3.100	0.000
117	0	5020402	0.000	0.000	0.000
118	0	5020420	0.000	0.000	0.000
119	0	5020421	0.300	0.400	0.400
120	0	5020428	0.000	0.000	0.000

121	0	1060601	0.000	-2.400	0.000
122	0	1060620	0.000	0.000	0.000
123	0	1060621	0.000	-2.400	0.000
124	0	20060620	0.000	0.000	0.000
125	0	20060621	0.000	0.000	0.000
126	0	21060621	0.000	-2.400	0.000
127	0	1010304	0.400	-0.200	-0.070
128	0	2010304	0.000	0.000	-0.417
129	0	5010304	0.000	0.000	-0.016
130	0	1010603	-2.030	1.210	-0.670
131	0	5010603	0.000	0.000	-0.132
132	0	1030601	-2.500	1.390	0.000
133	0	1030620	0.000	0.000	0.000
134	0	1030624	0.000	0.500	0.000
135	0	5030601	0.000	0.880	0.000
136	0	5030620	0.000	0.000	0.000
137	0	5030624	-0.770	0.850	0.000
138	0	7030601	-1.660	2.790	0.000
139	0	7030620	0.000	0.000	0.000
140	0	7030624	-3.285	5.600	0.000
141	0	1010108	0.100	0.400	0.500
142	0	2010108	0.000	0.000	0.190
143	0	3010108	0.000	0.400	0.500
144	0	5010108	-0.150	0.000	0.150
145	0	6010108	0.000	0.000	0.000
146	0	8010108	-0.100	-1.100	1.200
147	0	9010201	0.000	0.000	0.000
148	0	9010202	0.000	0.000	0.000
149	0	8010205	0.000	0.000	0.000
150	0	9010301	0.000	0.000	0.000
151	0	9010305	0.000	0.000	0.000
152	0	9010307	0.000	0.000	0.000
153	0	1010801	-0.200	0.730	0.890
154	0	1010820	0.200	-0.220	0.100
155	0	1010823	0.000	0.120	0.100
156	0	2010801	0.000	0.000	0.000
157	0	2010820	0.000	0.000	0.000
158	0	2010823	0.000	0.000	0.000
159	0	3010801	0.000	0.000	0.000
160	0	3010820	0.000	0.000	0.000
161	0	3010823	0.000	0.000	0.000
162	0	5010801	0.000	0.000	0.520
163	0	5010820	0.000	0.000	0.000
164	0	5010823	0.000	0.000	0.250
165	0	9010801	0.000	0.000	0.350
166	0	9010820	0.000	0.000	0.000
167	0	9010823	0.000	0.000	0.000
168	0	1010111	0.000	-0.086	0.930
169	0	1010112	0.000	-0.250	0.550
170	0	1010113	0.000	-0.410	1.060
171	0	1010114	0.000	-0.500	0.267
172	0	5010111	0.000	0.000	0.351
173	0	5010112	0.000	0.000	0.406
174	0	5010113	0.000	0.000	0.395
175	0	5010114	0.000	0.000	0.267
176	0	6010111	0.000	-1.400	0.190
177	0	6010112	0.000	0.200	0.190
178	0	6010113	0.000	0.000	0.000
179	0	6010114	0.000	0.000	0.000
180	0	11010111	0.190	-1.550	-0.690

241	0	2011601	0.000	0.000	0.483
242	0	2011605	0.000	0.000	0.267
243	0	2011601	0.000	0.000	0.483
244	0	2011605	0.000	0.000	0.267
245	0	1010117	0.000	0.000	0.000
246	0	2010117	0.000	0.000	0.000
247	0	15010117	0.000	0.000	0.000
248	0	17010117	0.000	0.000	0.000
249	0	17011301	0.000	0.000	0.000
250	0	1011701	0.000	0.000	0.000
251	0	1011707	0.000	0.000	0.000
252	0	2011701	0.000	0.000	0.000
253	0	1001707	0.000	0.000	0.000
254	0	15011701	0.000	0.000	0.000
255	0	15011707	0.000	0.000	0.000
256	0	17011701	0.000	0.000	0.000
257	0	17011707	0.000	0.000	0.000
258	0	1010119	0.150	0.000	0.000
259	0	2010119	0.000	0.000	0.167
260	0	2010119	0.000	0.000	0.167
261	0	19010119	1.000	0.000	0.167
262	0	19010202	0.000	0.000	0.000
263	0	19010205	0.000	0.000	0.717
264	0	1011901	0.000	0.000	0.167
265	0	1011902	0.000	0.000	0.167
266	0	1011903	1.000	0.000	0.167
267	0	2011901	0.000	0.000	0.167
268	0	2001901	0.000	0.000	0.167
269	0	2011901	0.000	0.000	0.167
270	0	2011902	0.000	0.000	0.167
271	0	2011903	0.000	0.000	0.167
272	0	19011903	0.000	0.000	0.167
273	0	1020219	0.000	13.000	0.000
274	0	2020219	0.000	13.000	0.000
275	0	2021001	0.000	0.000	0.000
276	0	1021903	0.000	0.000	0.000
277	0	2021001	0.000	0.000	0.717
278	0	2021903	0.000	0.000	0.500
279	0	1010122	0.200	0.370	0.093
280	0	2010122	0.000	0.000	0.267
281	0	1012201	0.200	0.370	0.093
282	0	1012205	0.000	0.000	0.267
283	0	1012222	0.200	0.370	0.093
284	0	20010122	0.300	0.270	0.093
285	0	2012201	0.000	0.000	0.267
286	0	2012205	0.000	0.000	0.237
287	0	2012222	0.000	0.000	0.120
288	0	22012203	0.000	0.000	0.120
289	0	2201222	0.200	0.270	0.093
290	0	1222201	0.200	0.270	0.093
291	0	1222205	0.000	0.000	0.120
292	0	1222222	0.200	0.270	0.093
293	0	2222205	0.000	0.000	0.137
294	0	2222222	0.000	0.000	0.157
295	0	1020222	0.200	0.270	0.093
296	0	1010100	0.170	0.270	0.093
297	0	1010100	0.170	0.270	0.093
298	0	1010110	2.100	0.270	0.093
299	0	1010110	2.100	0.270	0.093
300	0	1010110	2.100	0.270	0.093

301	0	30010130	2.100	0.270	0.093
302	0	29010129	2.100	0.270	0.093
303	0	5010129	0.000	0.000	0.500
304	0	5010130	0.000	0.000	0.500
305	0	1012901	0.100	0.030	0.500
306	0	1013001	0.400	0.030	0.500
307	0	1012929	-0.440	0.240	0.060
308	0	1013030	-0.440	0.240	0.060
309	0	1010229	-0.440	0.240	0.060
310	0	1010230	-0.440	0.240	0.060
311	0	1012930	0.000	0.000	1.000
312	0	1013029	0.000	0.000	1.000
313	0	1013002	-0.440	0.240	0.060
314	0	1012902	-0.440	0.240	0.060
315	0	1012905	0.000	0.000	0.010
316	0	1013005	0.000	0.000	0.010
317	0	2012901	0.000	0.000	0.300
318	0	2013001	0.000	0.000	0.300
319	0	29010201	0.000	0.000	0.300
320	0	30010201	0.000	0.000	0.300
321	0	29012901	0.000	0.000	0.300
322	0	29013001	0.000	0.000	0.300
323	0	30012901	0.000	0.000	0.300
324	0	30013001	0.000	0.000	0.300
325	0	30010202	0.100	0.000	0.500
326	0	29010202	0.100	0.000	0.500
327	0	30012929	0.100	0.000	0.500
328	0	29012929	0.100	0.000	0.500
329	0	30013030	0.100	0.000	0.500
330	0	29013030	0.100	0.000	0.500
331	0	2010229	0.100	0.000	0.500
332	0	2010230	0.100	0.000	0.500
333	0	2012902	0.120	0.000	0.500
334	0	2012930	0.100	0.000	0.500
335	0	2012929	0.100	0.000	0.500
336	0	2013030	0.100	0.000	0.500
337	0	29010229	0.100	0.000	0.500
338	0	29012902	0.100	0.000	0.500
339	0	29010230	0.100	0.000	0.500
340	0	29013002	0.100	0.000	0.500
341	0	29012930	0.100	0.000	0.500
342	0	29013029	0.100	0.000	0.500
343	0	30010229	0.100	0.000	0.500
344	0	30012902	0.100	0.000	0.500
345	0	30013002	0.100	0.000	0.500
346	0	30010230	0.100	0.000	0.500
347	0	30012930	0.100	0.000	0.500
348	0	30013029	0.100	0.000	0.500
349	0	2013002	0.100	0.000	0.500
350	0	2013029	0.100	0.000	0.500
351	0	2012905	0.000	0.000	0.600
352	0	2013005	0.000	0.000	0.600
353	0	29010205	0.000	0.000	0.600
354	0	29012905	0.000	0.000	0.600
355	0	29013005	0.000	0.000	0.600
356	0	30010205	0.000	0.000	0.600
357	0	30012905	0.000	0.000	0.600
358	0	30013005	0.000	0.000	0.600
359	0	5012901	0.000	0.000	0.540
360	0	5013001	0.000	0.000	0.540

		A)		B)		C)	
341	0	5015929	0.000	-0.240	0.000	-0.240	
342	0	5015930	0.000	-0.240	0.000	-0.240	
343	0	5016029	0.000	-0.240	0.000	-0.240	
344	0	5016030	0.000	0.010	0.000	0.010	-0.115
345	0	5015902	0.000	0.000	0.000	0.000	
346	0	5015903	0.000	0.000	0.000	0.000	
347	0	5015936	0.000	0.000	0.000	0.000	
348	0	5016032	0.000	0.000	0.000	0.000	
349	0	5016033	0.000	0.000	0.000	0.000	
350	0	5016005	0.000	0.000	0.000	0.000	
351	0	5016006	0.000	0.000	0.000	0.000	
352	0	5016007	0.000	0.000	0.000	0.000	
353	0	5016008	0.000	0.000	0.000	0.000	
354	0	5016009	0.000	0.000	0.000	0.000	
355	0	5016010	0.000	0.000	0.000	0.000	
356	0	5016011	0.000	0.000	0.000	0.000	
357	0	5016012	0.000	0.000	0.000	0.000	
358	0	5016013	0.000	0.000	0.000	0.000	
359	0	5016014	0.000	0.000	0.000	0.000	
360	0	5016015	0.000	0.000	0.000	0.000	
361	0	5016016	0.000	0.000	0.000	0.000	
362	0	5016017	0.000	0.000	0.000	0.000	
363	0	5016018	0.000	0.000	0.000	0.000	
364	0	5016019	0.000	0.000	0.000	0.000	
365	0	5016020	0.000	0.000	0.000	0.000	
366	0	5016021	0.000	0.000	0.000	0.000	
367	0	5016022	0.000	0.000	0.000	0.000	
368	0	5016023	0.000	0.000	0.000	0.000	
369	0	5016024	0.000	0.000	0.000	0.000	
370	0	5016025	0.000	0.000	0.000	0.000	
371	0	5016026	0.000	0.000	0.000	0.000	
372	0	5016027	0.000	0.000	0.000	0.000	
373	0	5016028	0.000	0.000	0.000	0.000	
374	0	5016029	0.000	0.000	0.000	0.000	
375	0	5016030	0.000	0.000	0.000	0.000	
376	0	5016031	0.000	0.000	0.000	0.000	
377	0	5016032	0.000	0.000	0.000	0.000	
378	0	5016033	0.000	0.000	0.000	0.000	
379	0	5016034	0.000	0.000	0.000	0.000	
380	0	5016035	0.000	0.000	0.000	0.000	
381	0	5016036	0.000	0.000	0.000	0.000	
382	0	5016037	0.000	0.000	0.000	0.000	
383	0	5016038	0.000	0.000	0.000	0.000	
384	0	5016039	0.000	0.000	0.000	0.000	
385	0	5016040	0.000	0.000	0.000	0.000	
386	0	5016041	0.000	0.000	0.000	0.000	
387	0	5016042	0.000	0.000	0.000	0.000	
388	0	5016043	0.000	0.000	0.000	0.000	
389	0	5016044	0.000	0.000	0.000	0.000	
390	0	5016045	0.000	0.000	0.000	0.000	
391	0	5016046	0.000	0.000	0.000	0.000	
392	0	5016047	0.000	0.000	0.000	0.000	
393	0	5016048	0.000	0.000	0.000	0.000	
394	0	5016049	0.000	0.000	0.000	0.000	
395	0	5016050	0.000	0.000	0.000	0.000	
396	0	5016051	0.000	0.000	0.000	0.000	
397	0	5016052	0.000	0.000	0.000	0.000	
398	0	5016053	0.000	0.000	0.000	0.000	
399	0	5016054	0.000	0.000	0.000	0.000	

400	0	29293030	0.000	1.550	1.500
401	0	50229029	0.000	1.550	0.000
402	0	50229033	0.000	1.550	0.000
403	0	52923030	0.000	1.550	0.000
404	0	29293005	0.000	1.550	0.000
405	0	30229005	0.000	1.550	0.000
406	0	30230005	0.000	1.550	0.000
407	0	30229002	0.000	1.550	1.500
408	0	30229030	0.000	1.550	1.500
409	0	30230002	0.000	1.550	1.500
410	0	30230029	0.000	1.550	1.500
411	0	290229029	0.000	1.550	1.500
412	0	300229029	0.000	1.550	1.500
413	0	29293002	0.000	1.550	1.500
414	0	292930029	0.000	1.550	1.500
415	0	29023030	0.000	1.550	1.500
416	0	30023030	0.000	1.550	1.500
417	0	2293030	0.000	1.550	1.500
418	0	30293030	0.000	1.550	1.500
419	0	29022902	0.000	3.050	0.000
420	0	30022902	0.000	3.050	0.000
421	0	2293029	0.000	3.050	0.000
422	0	2293002	0.000	3.050	0.000
423	0	29022930	0.000	3.050	0.000
424	0	30022930	0.000	3.050	0.000
425	0	30293029	0.000	3.050	0.000
426	0	30293002	0.000	3.050	0.000
427	0	29022902	0.000	3.050	0.000
428	0	30023002	0.000	3.050	0.000
429	0	290229029	0.000	3.050	0.000
430	0	30023029	0.000	3.050	0.000
431	0	5022930	0.000	1.550	0.000
432	0	5023029	0.000	1.550	0.000
433	0	5293029	0.000	1.550	0.000
434	0	30293005	0.000	1.550	0.000
435	0	29022905	0.000	1.550	0.000
436	0	30022905	0.000	1.550	0.000
437	0	5022902	0.000	1.550	0.000
438	0	5023002	0.000	1.550	0.000
439	0	5293002	0.000	1.550	0.000
440	0	2293005	0.000	1.550	0.000
441	0	29023005	0.000	1.550	0.000
442	0	30023005	0.000	1.550	0.000
443	0	1022929	0.000	3.050	0.000
444	0	1023030	0.000	3.050	0.000
445	0	1293030	0.000	2.450	0.000
446	0	29293001	0.000	2.450	0.000
447	0	2022901	0.000	3.050	0.000
448	0	3023001	0.000	3.050	0.000
449	0	1022930	0.000	1.550	1.500
450	0	1023029	0.000	1.550	1.500
451	0	1293029	0.000	1.550	1.500
452	0	30293001	0.000	1.550	1.500
453	0	29022901	0.000	1.550	1.500
454	0	30022901	0.000	1.550	1.500
455	0	1022902	0.000	1.550	1.500
456	0	1023002	0.000	1.550	1.500
457	0	1293002	0.000	1.550	1.500
458	0	2293001	0.000	1.550	1.500
459	0	29023001	0.000	1.550	1.500

S00	0	22222929	0.000	0.000	0.000
S01	0	22222905	0.000	0.000	0.000
S02	0	5222905	-1.100	2.550	3.050
S03	0	5222929	0.000	0.000	0.000
S04	0	5222229	0.000	0.000	0.200
S05	0	1292922	0.000	15.000	0.200
S06	0	1222229	0.693	0.270	0.000
S07	0	22222229	0.200	0.270	0.200
S08	0	5292922	0.000	15.000	0.000
S09	0	5012922	0.000	0.000	0.690
S10	0	22010129	0.200	0.270	0.093
S11	0	2222229	2.100	0.270	0.093
S12	0	29222229	2.100	0.270	0.093
S13	0	2222222	2.100	0.270	0.093
S14	0	2292922	0.000	15.000	0.000
S15	0	22020229	0.000	15.000	0.000
S16	0	2022229	0.000	0.000	0.000
S17	0	2222929	0.000	0.000	0.000
S18	0	2022202	0.000	0.000	0.000
S19	0	29222929	0.000	0.000	0.000
S20	0	2222905	-1.100	2.550	3.050
S21	0	5022229	-1.100	2.550	3.050
S22	0	1010131	0.200	0.270	0.000
S23	0	31010131	1.000	0.000	1.000
S24	0	5010131	0.000	0.000	0.500
S25	0	31010202	0.100	0.000	0.500
S26	0	31010205	0.000	0.000	0.600
S27	0	1013101	0.450	0.030	0.500
S28	0	1013105	0.450	0.000	0.500
S29	0	2013101	0.000	0.000	0.200
S30	0	2013105	0.000	0.000	0.600
S31	0	31013101	0.450	0.000	0.700
S32	0	31013105	0.000	0.000	0.720
S33	0	5013101	0.000	0.000	0.450
S34	0	5013105	0.000	0.000	0.450
S35	0	2023101	0.000	4.000	0.000
S36	0	2023105	0.000	4.000	0.000
S37	0	5023101	0.000	4.000	0.000
S38	0	5023105	0.000	4.000	0.000
S39	0	5013102	0.000	0.000	-0.240
S40	0	5023102	0.000	0.000	0.000
S41	0	1013102	-0.440	0.240	0.250
S42	0	1023105	0.000	4.000	0.000
S43	0	1023101	0.000	4.000	0.000
S44	0	1023102	0.000	4.000	0.000
S45	0	2013102	0.100	0.000	0.502
S46	0	5010131	0.000	0.000	0.500
S47	0	5010231	0.000	0.000	-0.240
S48	0	31010205	0.000	0.000	-0.240
S49	0	5020231	0.000	15.000	0.000
S50	0	1010231	-0.440	0.240	0.040
S51	0	1020131	0.000	0.000	0.250
S52	0	1020231	-0.100	15.000	0.000
S53	0	2010131	2.100	0.270	0.093
S54	0	2010231	0.100	0.000	0.500
S55	0	31010231	0.100	0.000	0.500
S56	0	2012229	2.100	0.270	0.093
S57	0	31010201	0.000	0.000	0.200
S58	0	2223222	0.200	0.270	0.200
S59	0	5012232	0.000	0.000	0.120
S60	0	2223222	0.200	0.270	0.200

561	0	1223202	2.100	0.270	0.093
562	0	5023222	0.000	15.000	0.000
563	0	1023222	0.000	15.000	0.000
564	0	5223202	0.000	0.000	0.200
565	0	2223202	2.100	0.270	0.097
566	0	2923202	2.100	0.270	0.097
567	0	2223202	0.200	0.270	0.200
568	0	5222232	0.000	0.000	0.167
569	0	1222232	0.200	0.270	0.093
570	0	2222232	0.200	0.270	0.200
571	0	2922232	0.200	0.270	0.200
572	0	2022232	0.000	0.000	0.000
573	0	32222929	0.000	0.000	0.000
574	0	5022232	0.000	0.000	0.000
575	0	32222905	0.000	0.000	0.000
576	0	1012232	0.300	0.000	0.450
577	0	2012232	0.400	0.000	0.450
578	0	29012232	0.400	0.000	0.450
579	0	5022202	-1.100	2.550	3.050
580	0	5223222	0.000	0.000	0.167
581	0	5323205	0.000	15.000	0.000
582	0	1323205	0.000	15.000	0.000
583	0	1323201	0.000	15.000	0.000
584	0	1323222	0.000	15.000	0.000
585	0	5323222	0.000	15.000	0.000
586	0	5013232	0.000	0.000	-0.240
587	0	1013232	-0.440	0.240	0.060
588	0	32232205	0.000	0.000	0.167
589	0	24232201	0.200	0.270	0.093
590	0	1223201	0.200	0.270	0.093
591	0	1223205	0.000	0.000	0.120
592	0	5223201	0.000	0.000	0.120
593	0	5223205	0.000	0.000	0.137
594	0	5223232	0.000	0.000	0.167
595	0	5013222	0.000	0.000	0.540
596	0	2923222	0.200	0.270	0.200
597	0	1223222	0.200	0.270	0.200
598	0	2223222	0.200	0.270	0.200
599	0	2012202	2.100	0.270	0.093
600	0	5012229	0.000	0.000	0.690
601	0	22222232	0.200	0.270	0.093
602	0	2223222	0.000	15.000	0.000
603	0	2223222	0.200	0.270	0.200
604	0	5010232	0.000	0.000	-0.240
605	0	1222231	0.200	0.270	0.093
606	0	5222231	0.000	0.000	0.167
607	0	1012231	0.300	0.000	0.450
608	0	5012231	0.000	0.000	0.120
609	0	1223122	0.200	0.270	0.200
610	0	5223122	0.000	0.000	0.167
611	0	1013122	0.450	0.000	0.500
612	0	5013122	0.000	0.000	0.540
613	0	22223101	0.200	0.270	0.093
614	0	1223101	0.200	0.270	0.093
615	0	5223101	0.000	0.000	0.120
616	0	1010232	-0.440	0.240	0.060
617	0	4020229	0.000	16.250	0.000
618	0	2292906	0.000	16.250	0.000
619	0	5292906	0.000	16.250	0.000

620	0	2062929	0.000	0.000	0.000
621	0	2062905	0.000	0.000	0.000
622	0	2020429	0.000	0.000	0.000
623	0	5020429	0.000	0.000	0.000
624	0	7020229	0.000	5.000	0.000
625	0	7022020	0.000	5.000	0.000
626	0	7022901	0.000	1.000	0.000
627	0	7022301	0.000	1.000	0.000
628	0	6022030	0.000	1.000	0.000
629	0	6022929	0.000	1.000	0.000
630	0	6022901	0.000	1.000	0.000
631	0	6023001	0.000	1.000	0.000
632	0	29030601	2.300	4.000	0.000
633	0	30030601	2.300	4.000	0.000
634	0	3302029	0.000	15.000	0.000
635	0	7102920	0.000	15.000	0.000
636	0	1292903	0.000	15.000	0.000
637	0	1202903	0.000	15.000	0.000
638	0	5012901	0.000	0.000	0.457
639	0	5012903	0.000	0.000	0.457
640	0	2202222	0.400	0.030	0.500
641	0	2202205	0.000	0.000	0.540
642	0	01292905	-1.200	16.250	0.000
643	0	20042929	0.000	0.000	0.000
644	0	20042905	0.000	0.000	0.000
645	0	25010222	0.000	0.000	0.540
646	0	0102222	0.400	0.030	0.500
647	0	0102205	0.000	0.000	0.540
648	0	0102029	0.000	0.000	0.000
649	0	2902222	0.000	0.000	0.000
650	0	29022903	0.000	0.000	0.000
651	0	2902202	0.000	16.250	0.000
652	0	06022929	0.000	0.000	0.000
653	0	2202222	0.000	16.250	0.000
654	0	06010302	0.000	0.000	0.000
655	0	02223322	0.200	0.270	0.200

[illegible]

1	1	1010101	0.200	0.270	1.533
2	1	1010102	0.000	0.000	1.900
3	1	1010103	0.260	0.270	1.533
4	1	1010104	0.130	0.000	1.500
5	1	1010109	0.100	0.400	2.500
6	1	1010901	-0.200	0.730	2.500
7	1	1010115	0.000	-0.100	1.100
8	1	2010102	0.200	0.270	1.533
9	1	3010104	0.100	0.000	1.500
10	1	22010122	0.200	0.270	1.533
11	1	1010201	0.000	0.030	0.900
12	1	1010202	-0.700	0.240	0.060
13	1	2010201	0.000	0.000	0.300
14	1	2010202	0.000	0.000	0.600
15	1	1010301	0.550	-0.180	0.400
16	1	1010304	0.100	0.000	1.500
17	1	1010601	0.130	0.000	1.500
18	1	1010603	0.100	0.000	1.500
19	1	1011501	0.000	-0.100	1.100
20	1	1010119	0.000	0.000	1.600
21	1	1011901	0.000	0.000	1.600
22	1	1012222	0.200	0.270	1.533
23	1	1020201	-0.100	15.000	0.000
24	1	2020202	-0.930	15.000	0.000
25	1	1010401	-2.500	1.390	0.000
26	1	1222201	0.200	0.270	1.533
27	1	1222222	0.200	0.270	1.533
28	1	22222222	0.200	0.270	1.533
29	1	1012902	-0.440	0.240	0.060
30	1	2010129	0.200	0.270	1.530
31	1	1010229	-0.440	0.240	0.060
32	1	1022901	2.000	1.550	0.000
33	1	1292902	-0.100	15.000	0.000
34	1	1022929	0.000	3.050	0.000
35	1	29010229	-0.440	0.240	0.060
36	1	2012929	-0.440	0.240	0.060
37	1	2203029	-0.100	15.000	0.000
38	1	2293030	0.000	1.550	1.500
39	1	30022930	0.000	1.550	1.500
40	1	29023030	0.000	1.550	1.500
41	1	2022929	0.000	1.550	1.500
42	1	2292902	-0.100	15.000	0.000
43	1	29020229	-0.100	15.000	0.000
44	1	1012930	-0.440	0.240	0.060
45	1	1013029	-0.440	0.240	0.060
46	1	29010130	0.200	0.270	1.533
47	1	1293001	2.000	1.550	0.000
48	1	1010230	-0.440	0.240	0.060
49	1	1010229	-0.440	0.240	0.060
50	1	1013002	-0.440	0.240	0.060
51	1	2010130	0.200	0.270	1.530
52	1	1023001	2.000	1.550	0.000
53	1	29020230	-0.100	15.000	0.000
54	1	2022930	0.000	1.550	1.500
55	1	2293002	0.000	1.550	1.500
56	1	2023029	0.000	1.550	1.500
57	1	22013122	0.000	0.030	0.900
58	1	31012222	0.200	0.270	1.533
59	1	1222231	0.200	0.270	1.533
60	1	22223101	0.200	0.270	1.533
61	1	01222202	0.000	0.000	1.900
62	1	02012222	0.000	0.000	1.900
63	1	22010222	0.000	0.030	0.900
64	1	01022222	0.000	0.030	0.900
65	1	34013401	0.000	0.000	0.300
66	1	05013401	0.000	0.000	0.540

0					
1	101	4.400	0.000	1.523	0.000
2	102	4.400	0.300	1.497	0.000
3	103	4.400	0.300	1.509	0.000
4	104	5.200	0.750	1.456	0.000
5	105	4.600	0.000	1.113	0.000
6	106	5.360	0.440	1.407	0.000
7	108	5.100	0.040	1.450	0.000
8	109	3.400	0.000	1.413	0.000
9	111	5.100	1.820	1.390	0.000
10	112	3.230	1.940	1.783	0.000
11	113	2.300	1.790	1.944	0.000
12	114	2.200	1.200	2.139	0.000
13	115	3.213	1.200	1.815	0.000
14	116	3.213	1.200	1.816	0.000
15	117	3.213	1.200	1.816	0.000
16	118	3.213	1.200	1.816	0.000
17	119	2.970	-0.600	1.926	0.000
18	122	4.400	0.150	1.505	0.000
19	202	9.600	0.000	1.343	0.000
20	203	5.000	0.000	1.481	0.000
21	204	999.000	0.000	0.000	0.000
22	205	4.600	0.000	1.101	0.000
23	206	6.000	0.000	1.255	0.000
24	207	10.800	0.000	1.207	0.000
25	208	999.000	0.000	0.000	0.000
26	209	999.000	3.140	0.000	0.000
27	211	999.000	1.480	0.000	0.000
28	212	999.000	1.580	0.000	0.000
29	213	999.000	1.560	0.000	0.000
30	214	999.000	1.400	0.000	0.000
31	215	999.000	0.000	0.000	0.000
32	216	999.000	0.000	0.000	0.000
33	217	999.000	0.000	0.000	0.000
34	218	999.000	0.000	0.000	0.000
35	219	2.970	-0.650	1.934	0.000
36	303	9.600	0.000	1.334	0.000
37	304	999.000	0.000	0.000	0.000
38	305	4.600	0.000	1.113	0.000
39	306	5.050	-0.200	1.339	0.000
40	307	10.800	2.600	1.208	0.000
41	308	999.000	0.000	0.000	0.000
42	309	5.500	0.000	1.345	0.000
43	311	999.000	1.480	0.000	0.000
44	312	999.000	1.580	0.000	0.000
45	313	999.000	1.560	0.000	0.000
46	314	999.000	1.400	0.000	0.000
47	315	999.000	0.000	0.000	0.000
48	316	999.000	0.000	0.000	0.000
49	317	999.000	0.000	0.000	0.000
50	318	999.000	0.000	0.000	0.000
51	319	999.000	0.000	0.000	0.000
52	404	15.600	0.000	1.212	0.000
53	405	5.900	0.000	1.090	0.000
54	406	999.000	0.000	0.000	0.000
55	408	999.000	0.000	0.000	0.000
56	409	999.000	0.000	0.000	0.000
57	410	18.500	2.350	1.164	0.000
58	415	999.000	0.000	0.000	0.000
59	416	999.000	0.000	0.000	0.000

60	419	999.000	0.000	0.000	0.000
61	509	5.600	1.310	1.011	0.000
62	515	3.800	0.900	1.345	0.000
63	516	3.800	0.000	1.346	0.000
64	517	3.800	0.000	1.346	0.000
65	518	3.800	0.000	1.346	0.000
66	519	2.720	0.000	1.485	0.000
67	522	4.600	0.000	1.086	0.000
68	606	7.810	0.000	1.470	0.000
69	608	999.000	0.000	0.000	0.000
70	609	999.000	0.000	0.000	0.000
71	619	999.000	0.000	0.000	0.000
72	620	4.600	0.900	0.600	0.000
73	621	4.600	-1.115	0.942	0.000
74	624	7.200	-0.700	0.972	0.000
75	628	7.200	-0.700	0.972	0.000
76	709	999.000	0.000	0.000	0.000
77	717	999.000	0.000	0.000	0.000
78	718	999.000	0.000	0.000	0.000
79	720	4.600	0.000	0.500	0.000
80	808	999.000	0.000	0.000	0.000
81	809	999.000	0.600	0.000	0.000
82	820	6.100	-0.750	0.600	0.000
83	823	6.100	0.000	1.015	0.000
84	909	999.000	0.000	0.000	0.000
85	920	6.100	0.000	0.500	0.000
86	2222	4.400	0.000	1.891	0.000
87	1515	3.100	0.000	2.024	0.000
88	129	4.400	0.300	1.497	0.000
89	130	4.400	0.300	1.497	0.000

A)	90	229	9.600	0.000	1.343	0.000
B)	90	229	5.000	0.000	1.466	0.000
C)	90	229	9.600	0.000	1.405	0.000

A)	91	2929	9.600	0.000	1.343	0.000
	92	529	4.600	0.000	1.101	0.000
	93	230	5.000	0.000	1.466	0.000
	94	2930	5.000	0.000	1.466	0.000
	95	530	4.600	0.000	1.101	0.000
	96	3030	9.600	0.000	1.343	0.000
	97	222	4.400	0.000	1.500	0.000
	98	2229	4.400	0.000	1.500	0.000
	99	131	4.400	0.000	1.497	0.000
	100	231	5.000	0.000	1.481	0.000
	101	531	4.600	0.000	1.101	0.000
	102	232	9.600	0.000	1.332	0.000
	103	2232	4.400	0.000	1.457	0.000
	104	3232	9.600	0.000	1.300	0.000
	105	532	4.600	0.000	1.070	0.000
	106	132	4.400	0.000	1.497	0.000
	107	2231	4.400	0.000	1.500	0.000
	108	629	6.000	0.000	1.355	0.000
	109	330	9.600	0.000	1.351	0.000
	110	329	9.600	0.000	1.351	0.000
	111	133	4.400	0.	1.523	0.
	112	134	4.4	0.	1.523	0.
	113	234	4.4	-0.3	1.497	0.
	114	2934	4.4	-0.3	1.497	0.
	115	533	4.6	0.	1.113	0.
	116	534	4.6	0.	1.113	0.
	117	3334	4.4	0.	2.900	0.
	118	3333	4.4	0.	1.523	0.
	119	333	4.4	-0.3	1.509	0.

B)	111	133	4.400	0.	1.497	0.
	112	134	4.4	0.	1.497	0.
	113	234	9.6	0.	1.343	0.
	114	2934	9.6	0.	1.343	0.
	115	533	4.6	0.	1.101	0.
	116	534	4.6	0.	1.101	0.
	117	3334	4.4	0.	2.000	0.
	118	3333	9.6	0.	1.343	0.
	119	333	5.	0.	1.481	0.

C)	111	133	4.400	0.	1.510	0.
	112	134	4.4	0.	1.510	0.
	113	234	7.0	-0.15	1.420	0.
	114	2934	7.0	-0.15	1.420	0.
	115	533	4.6	0.	1.107	0.
	116	534	4.6	0.	1.107	0.
	117	3334	4.4	0.	3.700	0.
	118	3333	7.0	0.	1.423	0.
	119	333	4.7	-0.15	1.500	0.

A)						
0						
1		CSP2		1.900	0.044	
2		CSP2 ALKENE		1.940	0.044	
3		CSP2 CARBONYL		1.940	0.044	
4		CSP ACETYLENE		1.940	0.044	
5		HYDROGEN		1.500	0.047	
6		C-O-H, C-O-C		1.740	0.050	
7		FO CARBONYL		1.740	0.066	
8		NSP3		1.820	0.055	
9		NSP2		1.820	0.055	
10		NSP		1.820	0.055	
11		FLUORINE		1.650	0.078	
12		CHLORIDE		2.030	0.240	
13		BROMIDE		2.180	0.320	
14		IODIDE		2.320	0.424	
15		-S- SULFIDE		2.110	0.202	
16		>S+ S-FONIUM		2.110	0.202	
17		>S=O S-OXIDE		2.110	0.202	
18		>SO2 SULFONE		2.110	0.202	
19		SILANE		2.250	0.140	
20		OD LONE PAIR		1.200	0.016	
21		-OH ALCOHOL		1.200	0.036	
22		CYCLOPROPANE		1.900	0.044	
23		NH AMINE		1.325	0.034	
24		COOH CARBOXYL		0.900	0.015	
25		NP- PHOSPHINE		2.180	0.168	
26		TRIGONAL		1.980	0.034	
27		TETRAHEDRAL		1.980	0.034	
28		VINYL ALCOHOL		0.900	0.015	
29		CSP2 ALKENE		1.940	0.044	
30		CSP2 ALKENE		1.940	0.044	
31		CSP2 RADIKAL		1.940	0.044	
32		CSP2 CYCLOPROPAN		1.940	0.044	
33		CSP3 SI-COMPLEX		1.900	0.044	
34		CSP3 SI-COMPLEX		1.900	0.044	
B)						
33		CSP2 PI-COMPLEX		1.940	0.044	
34		CSP2 PI-COMPLEX		1.940	0.044	
C)						
33		CSP23 SIPI-COMPLEX		1.920	0.044	
34		CSP23 SIPI-COMPLEX		1.920	0.044	
A)						
0						
1	0	10101	0.450	109.470	109.510	109.500
2	0	10102	0.450	109.470	109.510	109.500
3	0	10104	0.450	109.470	109.510	109.500
4	0	10105	0.360	109.390	109.410	110.000
5	0	20102	0.450	109.470	109.510	109.500
6	0	20104	0.470	109.470	110.510	110.200
7	0	20105	0.360	109.390	109.410	110.000
8	0	40104	0.470	109.470	110.510	110.200
9	0	40105	0.360	109.390	109.410	110.000
10	0	50105	0.320	109.400	109.000	109.470
11	0	10201	0.400	117.200	0.000	0.000
12	0	10202	0.550	121.400	122.000	120.000
13	0	10204	0.470	116.600	0.000	0.000
14	0	10205	0.360	118.200	0.000	0.000
15	0	20202	0.430	120.000	0.000	0.000
16	0	20205	0.360	120.000	120.500	0.000
17	0	40205	0.300	119.500	0.000	0.000

18	0	50205	0.320	119.000	0.000	0.000
19	0	10404	0.450	180.000	0.000	0.000
20	0	20404	0.470	180.000	0.000	0.000
21	0	40405	0.340	180.000	0.000	0.000
22	0	10103	0.450	107.800	109.900	110.000
23	0	20103	0.470	109.470	110.510	110.200
24	0	30103	0.470	109.470	110.510	110.200
25	0	30105	0.370	107.900	108.800	109.470
26	0	10203	0.380	120.000	0.000	0.000
27	0	20203	0.400	117.400	0.000	0.000
28	0	30205	0.240	120.000	0.000	0.000
29	0	10301	0.400	114.400	0.000	0.000
30	0	10302	0.400	115.000	0.000	0.000
31	0	10305	0.370	114.400	0.000	0.000
32	0	10307	0.440	122.500	0.000	0.000
33	0	20302	0.600	115.000	0.000	0.000
34	0	20305	0.400	112.000	0.000	0.000
35	0	20307	0.500	124.500	0.000	0.000
36	0	50307	0.370	120.300	0.000	0.000
37	0	10104	0.700	107.500	107.700	107.400
38	0	20104	0.700	109.500	0.000	0.000
39	0	30104	0.700	109.500	0.000	0.000
40	0	50104	0.540	104.700	104.700	104.700
41	0	10204	0.500	120.000	0.000	0.000
42	0	20204	0.500	124.300	0.000	0.000
43	0	50204	0.540	114.400	0.000	0.000
44	0	40104	0.560	108.500	0.000	0.000
45	0	10401	0.770	104.800	0.000	0.000
46	0	10402	0.770	110.800	0.000	0.000
47	0	10404	0.620	104.000	0.000	0.000
48	0	10420	0.350	105.140	0.000	0.000
49	0	10421	0.350	104.900	0.000	0.000
50	0	20420	0.350	103.240	0.000	0.000
51	0	20428	0.350	108.000	0.000	0.000
52	0	40420	0.350	103.240	0.000	0.000
53	0	40421	0.350	92.500	0.000	0.000
54	0	20420	0.240	131.000	0.000	0.000
55	0	20421	0.240	101.010	0.000	0.000
56	0	20429	0.240	101.100	0.000	0.000
57	0	10204	0.450	107.100	0.000	0.000
58	0	50204	0.450	105.900	0.000	0.000
59	0	40207	0.800	122.000	0.000	0.000
60	0	10403	0.400	109.900	0.000	0.000
61	0	30420	0.350	105.140	0.000	0.000
62	0	30424	0.300	104.100	0.000	0.000
63	0	20424	0.240	101.000	0.000	0.000
64	0	10108	0.570	109.470	108.800	109.500
65	0	20108	1.045	110.740	0.000	0.000
66	0	30108	1.045	110.740	0.000	0.000
67	0	50108	0.500	108.800	0.000	0.000
68	0	80108	1.045	110.740	0.000	0.000
69	0	10410	0.400	180.000	0.000	0.000
70	0	10801	0.630	107.700	0.000	0.000
71	0	10820	0.500	109.200	0.000	0.000
72	0	10823	0.500	109.470	0.000	0.000
73	0	200820	0.587	104.820	0.000	0.000
74	0	200823	0.500	108.000	0.000	0.000
75	0	230823	0.500	104.500	0.000	0.000
76	0	10111	0.450	109.500	0.000	0.000
77	0	10112	0.540	108.200	0.000	0.000
78	0	10113	0.630	108.200	0.000	0.000
79	0	10114	0.490	108.900	0.000	0.000
80	0	20111	0.450	109.000	0.000	0.000

91	0	20112	0.560	109.500	0.000	0.000
92	0	30111	0.650	109.200	0.000	0.000
93	0	30112	0.560	109.800	0.000	0.000
94	0	30113	0.630	109.100	0.000	0.000
95	0	30114	0.490	108.900	0.000	0.000
96	0	50111	0.490	109.500	0.000	0.000
97	0	50112	0.530	108.900	0.000	0.000
98	0	50113	0.440	108.500	0.000	0.000
99	0	50114	0.540	108.400	0.000	0.000
90	0	110111	1.070	109.100	0.000	0.000
91	0	110112	1.075	110.400	0.000	0.000
92	0	110113	1.024	109.400	0.000	0.000
93	0	120112	1.080	111.700	0.000	0.000
94	0	120113	1.030	110.700	0.000	0.000
95	0	130113	0.980	109.700	0.000	0.000
96	0	40112	0.560	108.500	0.000	0.000
97	0	10115	0.550	109.000	107.000	106.500
98	0	20115	0.420	107.800	107.800	109.500
99	0	30115	0.420	107.800	0.000	0.000
100	0	50115	0.360	112.000	112.000	109.300
101	0	150115	0.420	118.200	0.000	0.000
102	0	11501	0.720	98.300	0.000	0.000
103	0	11505	0.480	98.000	0.000	0.000
104	0	11515	1.168	102.900	0.000	0.000
105	0	51515	0.400	91.200	0.000	0.000
106	0	10116	0.420	107.800	0.000	0.000
107	0	20116	0.420	107.800	0.000	0.000
108	0	30116	0.420	107.800	0.000	0.000
109	0	50116	0.300	108.200	0.000	0.000
110	0	11601	0.500	94.300	0.000	0.000
111	0	11605	0.400	94.000	0.000	0.000
112	0	10119	0.400	108.800	0.000	0.000
113	0	20119	0.400	110.200	0.000	0.000
114	0	50119	0.240	109.500	109.500	110.000
115	0	190119	0.400	115.500	0.000	0.000
116	0	20219	0.400	122.500	120.500	0.000
117	0	50219	0.240	118.400	0.000	0.000
118	0	11901	0.480	109.500	110.400	111.300
119	0	11902	0.400	110.200	0.000	0.000
120	0	11905	0.460	108.600	109.400	110.200
121	0	21905	0.240	108.500	0.000	0.000
122	0	51905	0.380	107.800	108.700	0.000
123	0	10122	0.450	109.470	109.510	109.500
124	0	50122	0.360	109.410	109.410	109.410
125	0	220122	0.450	0.000	0.000	112.000
126	0	12201	0.450	120.000	0.000	0.000
127	0	12205	0.360	120.000	0.000	0.000
128	0	12222	0.600	118.200	118.200	0.000
129	0	52205	0.320	117.000	0.000	0.000
130	0	52222	0.360	119.700	119.700	0.000
131	0	222222	0.500	123.000	126.700	0.000
132	0	22929	0.450	122.000	0.000	0.000
133	0	23030	0.450	122.000	0.000	0.000
134	0	293030	0.450	122.000	0.000	0.000
135	0	292930	0.450	122.000	0.000	0.000
136	0	20229	0.450	122.000	0.000	0.000
137	0	20230	0.450	122.000	0.000	0.000
138	0	22905	0.360	120.000	0.000	0.000
139	0	23005	0.360	118.000	0.000	0.000

A)	140	0	50229	0.360	119.000	0.000	0.000
	141	0	50230	0.360	119.000	0.000	0.000
	142	0	50230	0.360	119.000	0.000	0.000
	143	0	50229	0.360	119.000	0.000	0.000
	144	0	50205	0.320	119.000	0.000	0.000
	145	0	53005	0.320	119.000	0.000	0.000
	146	0	12902	0.450	117.200	0.000	0.000
	147	0	10229	0.550	121.400	0.000	0.000

B)	147	0	10229	0.450	117.200	0.000	0.000
----	-----	---	-------	-------	---------	-------	-------

C)	147	0	10229	0.500	119.300	0.000	0.000
----	-----	---	-------	-------	---------	-------	-------

A)	148	0	10230	0.450	117.200	0.000	0.000
	149	0	12930	0.450	117.200	0.000	0.000
	150	0	13002	0.450	117.200	0.000	0.000
	151	0	13029	0.450	117.200	0.000	0.000
	152	0	12901	0.450	117.200	0.000	0.000
	153	0	13001	0.450	117.200	0.000	0.000
	154	0	12905	0.360	118.200	0.000	0.000
	155	0	13005	0.360	118.200	0.000	0.000
	156	0	52929	0.360	120.000	120.500	0.000
	157	0	53030	0.360	120.000	120.500	0.000
	158	0	12929	0.550	121.400	122.000	120.000
	159	0	13030	0.550	121.400	122.000	120.000
	160	0	290130	0.450	109.470	109.510	109.500
	161	0	20129	0.450	109.470	109.510	109.500
	162	0	20130	0.450	109.470	109.510	109.500
	163	0	50129	0.360	109.390	109.410	110.000
	164	0	50130	0.360	109.390	109.410	110.000
	165	0	10129	0.450	109.470	109.510	109.500
	166	0	10130	0.450	109.470	109.510	109.500
	167	0	20122	0.450	112.400	0.000	0.000
	168	0	20222	0.450	121.000	0.000	0.000
	169	0	22205	0.360	123.500	0.000	0.000
	170	0	22222	0.360	118.200	0.000	0.000
	171	0	50222	0.360	118.200	0.000	0.000
	172	0	12202	0.450	120.000	0.000	0.000
	173	0	220129	0.450	112.400	0.000	0.000
	174	0	222929	0.450	121.000	0.000	0.000
	175	0	50229	0.360	123.500	0.000	0.000
	176	0	222229	0.360	118.200	0.000	0.000
	177	0	50222	0.360	118.200	0.000	0.000
	178	0	12229	0.450	120.000	0.000	0.000
	179	0	22202	0.450	120.000	0.000	0.000
	180	0	292220	0.450	120.000	0.000	0.000
	181	0	22229	0.450	120.000	0.000	0.000
	182	0	293029	0.450	117.200	0.000	0.000
	183	0	23002	0.450	117.200	0.000	0.000
	184	0	290229	0.450	117.200	0.000	0.000
	185	0	22902	0.450	117.200	0.000	0.000
	186	0	10131	0.450	109.470	0.000	0.000
	187	0	310131	0.450	109.470	0.000	0.000
	188	0	50131	0.360	109.390	0.000	0.000
	189	0	13101	0.400	120.000	0.000	0.000
	190	0	13105	0.370	120.000	0.000	0.000
	191	0	53105	0.320	120.000	0.000	0.000
	192	0	23102	0.360	120.000	0.000	0.000
	193	0	13102	0.400	120.000	0.000	0.000
	194	0	23105	0.360	120.000	0.000	0.000

195	0	50231	0.360	118.000	0.000	0.000
196	0	10231	0.450	117.200	0.000	0.000
197	0	20131	0.450	109.470	0.000	0.000
198	0	310131	0.450	109.470	0.000	0.000
199	0	60122	0.450	112.400	112.400	112.400
200	0	20122	0.450	112.400	0.000	0.000
201	0	20222	0.450	121.000	0.000	0.000
202	0	23222	0.600	141.000	0.000	0.000
203	0	50232	0.320	120.000	120.500	0.000
204	0	10232	0.450	121.400	121.400	120.000
205	0	22232	0.600	118.200	0.000	0.000
206	0	292232	0.600	118.200	0.000	0.000
207	0	52232	0.360	123.250	119.700	0.000
208	0	12232	0.600	118.200	118.200	0.000
209	0	300230	0.450	117.200	0.000	0.000
210	0	22930	0.450	117.200	0.000	0.000
211	0	52232	0.360	133.000	0.000	0.000
212	0	13232	0.550	133.000	0.000	0.000
213	0	12222	0.450	132.000	0.000	0.000
214	0	53222	0.360	132.000	0.000	0.000
215	0	50132	0.360	109.000	0.000	0.000
216	0	290230	0.450	117.200	0.000	0.000
217	0	20231	0.450	122.000	0.000	0.000
218	0	53122	0.370	120.000	0.000	0.000
219	0	23122	0.400	120.000	0.000	0.000
220	0	222231	0.600	118.200	118.200	0.000
221	0	12231	0.450	120.000	120.000	0.000
222	0	52231	0.360	123.500	0.000	0.000
223	0	222232	0.450	123.000	126.700	0.000
224	0	223232	0.600	141.000	0.000	0.000
225	0	23029	0.450	117.200	0.000	0.000
226	0	13122	0.450	150.000	0.000	0.000
227	0	290129	0.450	109.470	109.510	109.500
228	0	302930	0.450	117.200	0.000	0.000
229	0	20602	0.770	106.800	0.000	0.000
230	0	20629	0.770	106.800	0.000	0.000
231	0	62929	0.500	124.300	0.000	0.000
232	0	52906	0.540	116.400	0.000	0.000
233	0	70329	0.500	124.500	0.000	0.000
234	0	70330	0.500	124.500	0.000	0.000
235	0	60329	0.650	107.100	0.000	0.000
236	0	60330	0.650	107.100	0.000	0.000
237	0	32929	0.600	117.600	0.000	0.000
238	0	33030	0.600	117.600	0.000	0.000
239	0	12903	0.380	120.000	0.000	0.000
240	0	13003	0.380	120.000	0.000	0.000
241	0	220222	0.450	117.200	0.000	0.000
242	0	200629	0.350	103.260	0.000	0.000
243	0	060229	0.500	124.300	0.000	0.000

A)	244	0	053333	0.36	109.39	109.41	110.
	245	0	053305	0.32	109.4	109.	109.47
	246	0	053405	0.32	109.4	109.	109.47
	247	0	033305	0.37	107.9	108.8	109.47
	248	0	033333	0.45	107.8	109.9	110.
	249	0	010333	0.4	116.6	0.	0.
	250	0	070333	0.46	122.5	0.	0.
	251	0	033334	0.45	107.8	109.9	110.
	252	0	053334	0.36	109.39	109.41	110.
	253	0	053433	0.36	109.39	109.41	110.
	254	0	013334	0.45	109.47	109.51	109.5
	255	0	013433	0.45	109.47	109.51	109.5
	256	0	013305	0.36	109.39	109.41	110.
	257	0	013405	0.36	109.39	109.41	110.
	258	0	013303	0.45	107.8	109.9	110.
	259	0	013402	0.45	109.47	109.51	109.5

B)	244	0	053333	0.36	120.	120.5	0.
	245	0	053305	0.32	119.	0.	0.
	246	0	053405	0.32	119.	0.	0.
	247	0	033305	0.24	120.	0.	0.
	248	0	033333	0.6	117.6	0.	0.
	249	0	010333	0.4	115.	0.	0.
	250	0	070333	0.5	124.5	0.	0.
	251	0	033334	0.0	90.	0.	0.
	252	0	053334	0.0	90.	0.	0.
	253	0	053433	0.0	90.	0.	0.
	254	0	013334	0.0	90.	0.	0.
	255	0	013433	0.0	90.	0.	0.
	256	0	013305	0.36	118.2	0.	0.
	257	0	013405	0.36	118.2	0.	0.
	258	0	013303	0.39	120.	0.	0.
	259	0	013402	0.45	121.4	122.	120.

C)	244	0	053333	0.36	114.7	115.	0.
	245	0	053305	0.32	114.2	0.	0.
	246	0	053405	0.32	114.2	0.	0.
	247	0	033305	0.30	113.95	0.	0.
	248	0	033333	0.53	112.7	0.	0.
	249	0	010333	0.4	115.8	0.	0.
	250	0	070333	0.48	123.5	0.	0.
	251	0	033334	0.23	98.9	0.	0.
	252	0	053334	0.18	99.7	0.	0.
	253	0	053433	0.18	99.7	0.	0.
	254	0	013334	0.23	99.7	0.	0.
	255	0	013433	0.23	99.7	0.	0.
	256	0	013305	0.36	113.8	0.	0.
	257	0	013405	0.36	113.8	0.	0.
	258	0	013303	0.42	114.0	0.	0.
	259	0	013402	0.45	115.4	115.8	114.8

A)	260	0	013429	0.45	109.47	109.51	109.5
	261	0	053402	0.36	109.39	109.41	110.
	262	0	053429	0.36	109.39	109.41	110.
	263	0	013301	0.45	109.47	109.51	109.5
	264	0	013401	0.45	109.47	109.51	109.5
	265	0	022934	0.55	122.0	0.	0.
	266	0	290234	0.55	121.4	0.	0.
	267	0	052934	0.36	118.2	0.0	0.
	268	0	050234	0.36	118.2	0.0	0.
	269	0	012934	0.4	117.2	0.	0.
	270	0	010234	0.4	117.2	0.	0.
	271	0	023433	0.45	109.47	109.51	109.5
	272	0	293433	0.45	109.47	109.51	109.5
	273	0	333334	0.45	109.47	109.51	109.5
	274	0	340134	0.45	109.47	109.51	109.5
	275	0	050134	0.36	109.39	109.41	110.
	276	0	023405	0.36	109.39	109.41	110.

B)	260	0	013429	0.45	121.4	122.	120.
	261	0	053402	0.36	120.	120.5	0.
	262	0	053429	0.36	120.	120.5	0.
	263	0	013301	0.45	117.2	0.	0.
	264	0	013401	0.45	117.2	0.	0.
	265	0	022934	0.40	122.0	0.	0.
	266	0	290234	0.40	122.0	0.	0.
	267	0	052934	0.36	120.	120.5	0.
	268	0	050234	0.36	120.	120.5	0.
	269	0	012934	0.45	121.4	122.	0.
	270	0	010234	0.45	121.4	122.	0.
	271	0	023433	0.0	99.	0.	0.
	272	0	293433	0.0	99.	0.	0.
	273	0	333334	0.0	99.	0.	0.
	274	0	340134	0.45	109.47	109.51	109.5
	275	0	050134	0.36	109.39	109.41	110.
	276	0	023405	0.36	120.	120.5	0.

C)	260	0	013429	0.45	115.4	115.8	114.8
	261	0	053402	0.36	114.7	115.	0.
	262	0	053429	0.36	114.7	115.	0.
	263	0	013301	0.45	113.3	0.	0.
	264	0	013401	0.45	113.3	0.	0.
	265	0	022934	0.48	122.0	0.	0.
	266	0	290234	0.48	121.7	0.	0.
	267	0	052934	0.36	119.1	110.3	0.
	268	0	050234	0.36	119.1	110.3	0.
	269	0	012934	0.43	119.3	0.	0.
	270	0	010234	0.43	119.3	0.	0.
	271	0	023433	0.23	99.7	0.	0.
	272	0	293433	0.23	99.7	0.	0.
	273	0	333334	0.23	99.7	0.	0.
	274	0	340134	0.45	109.4	109.4	110.
	275	0	050134	0.36	109.39	109.41	110.
	276	0	023405	0.36	114.7	114.7	0.

A)	1	1	201	0.050	0.000	0.000	0.000
	2	1	202	0.050	0.000	0.000	0.000
	3	1	203	0.050	0.000	0.000	0.000
	4	1	204	0.050	0.000	0.000	0.000
	5	1	205	0.050	0.000	0.000	0.000
	6	1	206	0.050	0.000	0.000	0.000
	7	1	207	0.050	0.000	0.000	0.000
	8	1	208	0.050	0.000	0.000	0.000
	9	1	209	0.050	0.000	0.000	0.000
	10	1	301	0.800	0.000	0.000	0.000
	11	1	302	0.800	0.000	0.000	0.000
	12	1	303	0.800	0.000	0.000	0.000
	13	1	304	0.800	0.000	0.000	0.000
	14	1	305	0.800	0.000	0.000	0.000
	15	1	306	0.800	0.000	0.000	0.000
	16	1	307	0.800	0.000	0.000	0.000
	17	1	2903	0.050	0.000	0.000	0.000
	18	1	2904	0.050	0.000	0.000	0.000
	19	1	2901	0.050	0.000	0.000	0.000
	20	1	2902	0.050	0.000	0.000	0.000
	21	1	2905	0.050	0.000	0.000	0.000
	22	1	2929	0.050	0.000	0.000	0.000
	23	1	2930	0.050	0.000	0.000	0.000
	24	1	3001	0.050	0.000	0.000	0.000
	25	1	3002	0.050	0.000	0.000	0.000
	26	1	3005	0.050	0.000	0.000	0.000
	27	1	3029	0.050	0.000	0.000	0.000
	28	1	3030	0.050	0.000	0.000	0.000
	29	1	329	0.050	0.000	0.000	0.000
	30	1	330	0.050	0.000	0.000	0.000
	31	1	322	0.050	0.000	0.000	0.000
	32	1	2922	0.050	0.000	0.000	0.000
	33	1	3003	0.050	0.000	0.000	0.000
	34	1	329	0.800	0.000	0.000	0.000
	35	1	330	0.800	0.000	0.000	0.000
	36	1	3202	0.050	0.000	0.000	0.000
	37	1	3222	0.350	0.000	0.000	0.000
	38	1	332	0.050	0.000	0.000	0.000
	39	1	3232	0.350	0.000	0.000	0.000
	40	1	3205	0.050	0.000	0.000	0.000
	41	1	3201	0.350	0.000	0.000	0.000
	42	1	0333	0.80	0.	0.	0.
B)	42	1	0333	0.05	0.	0.	0.
C)	42	1	0333	0.30	0.	0.	0.
A)	43	1	0234	0.05	0.	0.	0.
	44	1	2934	0.05	0.	0.	0.
	1	3	222222	0.450	60.000	60.000	60.000
	2	3	222232	0.500	58.060	58.060	58.060
	3	3	223222	0.400	63.870	0.000	0.000
	4	3	223232	0.400	65.000	65.000	0.000
	5	3	322232	0.500	50.000	0.000	0.000

6	3	223122	0.500	60.000	0.000	0.000
7	3	222231	0.500	60.000	0.000	0.000
1	4	10101	0.360	109.470	109.500	109.500
2	4	10102	0.360	109.470	109.510	109.500
3	4	10103	0.340	107.800	109.900	111.000
1	4	10105	0.530	107.400	0.000	0.000
5	4	10108	0.320	108.800	0.000	0.000
6	4	10115	0.500	106.500	106.500	105.800
7	4	10122	0.360	109.470	109.500	109.500
8	4	20102	0.340	109.470	109.510	109.500
9	4	10201	0.220	117.200	0.000	0.000
10	4	10202	0.340	121.000	121.500	120.000
11	4	20202	0.340	120.000	0.000	0.000
12	4	10301	0.300	116.600	0.000	0.000
13	4	10306	0.420	106.500	0.000	0.000
14	4	10601	0.580	106.800	0.000	0.000
15	4	10603	0.450	109.900	0.000	0.000
16	4	10801	0.470	107.700	0.000	0.000
17	4	11501	0.650	96.500	0.000	0.000
18	4	10119	0.300	0.000	0.000	109.800
19	4	11901	0.360	0.000	0.000	110.700
20	4	12222	0.340	108.850	103.000	0.000
21	4	222222	0.340	108.850	103.000	0.000
22	4	10229	0.340	117.200	0.000	0.000
23	4	12902	0.340	117.200	0.000	0.000
24	4	10129	0.360	109.470	109.510	109.500
25	4	12929	0.340	121.000	121.500	120.000
26	4	20129	0.340	109.470	109.510	109.500
27	4	22929	0.320	120.000	0.000	0.000
28	4	22930	0.360	117.000	0.000	0.000
29	4	293030	0.320	120.000	0.000	0.000
30	4	23030	0.320	120.000	0.000	0.000
31	4	290230	0.340	117.000	0.000	0.000
32	4	20229	0.320	120.000	0.000	0.000
33	4	12930	0.340	117.200	0.000	0.000
34	4	13029	0.340	117.200	0.000	0.000
35	4	12002	0.340	117.200	0.000	0.000
36	4	10230	0.340	117.200	0.000	0.000
37	4	10130	0.360	109.470	109.510	109.500
38	4	13030	0.340	121.000	121.500	120.000
39	4	23029	0.340	117.000	0.000	0.000
40	4	20230	0.320	120.000	0.000	0.000
41	4	222231	0.340	120.000	0.000	0.000
42	4	13122	0.200	120.000	0.000	0.000
43	4	220131	0.360	109.000	0.000	0.000
44	4	010222	0.220	117.200	0.000	0.000
45	4	022222	0.360	109.470	0.000	0.000
46	4	020122	0.360	109.470	0.000	0.000
1	5	0	0.450	0.000	0.000	0.000
1	6	0	0.290	0.000	0.000	0.000
1	7	0	0.450	0.000	0.000	0.000

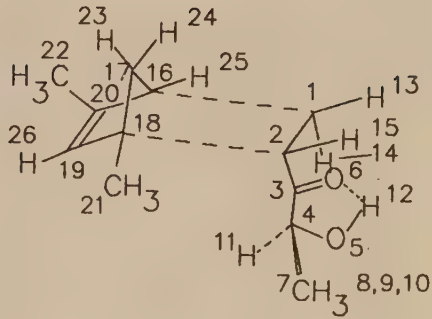
A)		0		
1	0 101	C-C SP2-SP3	-0.004	0.493
2	0 105	C-H ALIPHATIC	-3.205	-3.125
3	0 102	C-C SP2-SP3	0.170	-0.105
4	0 202	C-C SP2-SP2	22.840	22.940
5	0 205	C-H OLEFINIC	-3.205	-3.125
6	0 104	C-C SP-SP3	-1.811	-1.459
7	0 404	C C SP-SP	59.015	58.678
8	0 405	C-H ACETYLINIC	-3.205	-3.125
9	0 307	C-O	-24.499	-23.978
10	0 305	C-H ALDEHYDE	-3.205	-3.125
11	0 103	C-C SP2-SP3 CARBONYL	-3.411	-4.000
12	0 106	C-O ETHER & ALCOHOL	-16.648	-14.701
13	0 621	O-H ALCOHOL	-25.718	-26.758
14	0 306	C-O ESTERS AND ACIDS	-40.690	-38.246
15	0 624	O-H CARBOXYLIC ACIDS	-23.781	-27.742
16	0 206	C-O CSF2-O	-20.670	0.000
17	0 628	C-H VINYL ALCOHOL	0.000	0.000
18	01000	SPARE	0.000	0.000
19	0 108	C-N AMINE	6.117	6.839
20	0 122	01-22 (CYCLOPROPAN)	-0.823	0.493
21	0 522	H-C 5-22 (CYCLOPROPAN)	-3.205	-3.125
22	02222	22-22 (CYCLOPROPAN)	-2.670	0.493
23	0 229	C=C SP2-SP2	22.840	22.940
24	02929	C=C SP2-SP2	22.840	22.940
25	0 529	C-H OLEFINIC	-3.205	-3.125
26	0 129	C-C SP2-SP3	0.170	-0.105
27	0 230	C-C SP2-SP2	-4.300	-4.300
28	02930	C-C SP2-SP2	-4.300	-4.300
29	03030	C=C SP2-SP2	22.840	22.940
30	0 530	C-H OLEFINIC	-3.205	-3.125
31	0 130	C-C SP2-SP3	0.170	-0.105
32	0 222	02-22 (CYCLOPROPAN)	-0.900	-0.900
33	0 330	03-30 (CARBONYL)	-4.300	-4.300
34	0 329	03-29 (CARBONYL)	-4.300	-4.300
35	0 629	06-29 (ETHER)	-13.870	0.000
36	0 203	02-03	-4.300	-4.300
37	0 232	02-32 (CYCLOPROPAN)	22.560	22.660
38	02232	32-22 (CYCLOPROPAN)	4.214	0.483
39	03232	32-32 (CYCLOPROPAN)	19.190	0.000
40	0 532	05-32 (CYCLOPROPAN)	-1.200	0.000
41	03334	33-34 (SI-COMPLEX)	-0.004	0.493
42	03333	33-33 (SP3-SP3)	-0.004	0.493
43	00133	01-33 (SP3-SP3)	-0.004	0.493
44	00134	01-34 (SP3-SP3)	-0.004	0.493
45	00533	05-33 (ALIPHATIC)	-3.205	-3.125
46	00534	05-34 (ALIPHATIC)	-3.205	-3.125
47	00333	03-33 (CARBONYL)	-0.484	-0.268
48	00234	02-34 (SP2-SP3)	0.17	-0.105
49	02934	29-34 (SP2-SP2)	0.17	-0.105
B)				
41	03334	33-34 (PI-COMPLEX)	0.	0.
42	03333	33-33 (SP2-SP2)	22.84	22.94
43	00133	01-33 (SP3-SP2)	0.17	-0.105
44	00134	01-34 (SP3-SP2)	0.17	-0.105
45	00533	05-33 (OLEFINIC)	-3.205	-3.125
46	00534	05-34 (OLEFINIC)	-3.205	-3.125
47	00333	03-33 (CARBONYL)	-4.3	-4.3
48	00234	02-34 (SP2-SP2)	22.84	22.94
49	02934	29-34 (SP2-SP2)	22.84	22.94

C)	41	03334	33-34	(SIPI-COMPLEX)	-0.002	0.247
	42	03333	33-33	(SP23-SP23)	11.42	11.72
	43	00133	01-33	(SP3-SP23)	0.083	0.194
	44	00134	01-34	(SP3-SP23)	0.083	0.194
	45	00533	05-33	(ALIPHATIC)	-3.205	-3.125
	46	00534	05-34	(ALIPHATIC)	-3.205	-3.125
	47	00333	03-33	(CARBONYL)	-2.292	-2.044
	48	00234	02-34	(SP2-SP23)	11.51	11.42
	49	02234	22-34	(SP2-SP23)	11.51	11.42

A)	1	1	0	ISO (ALKANE)	0.078	-0.073
	2	1	0	NEO (ALKANE)	-0.707	-1.120
	3	1	0	C(SP3)-METHYL	-1.510	-1.575
	4	1	0	ISO (ALKENE)	-1.280	-1.370
	5	1	0	C(SP2)-TERT-C(SP3)	0.600	0.600
	6	1	0	C(SP)-METHYL	-1.260	-1.758
	7	1	0	ME-CARBONYL	-1.673	-1.985
	8	1	0	SEC-CARBONYL	-0.484	0.208
	9	1	0	TERT-CARBONYL	-1.291	0.388
	10	1	0	OXYGEN METHYL	0.907	0.961
	11	1	0	O - SEC CSP3	-2.355	-2.060
	12	1	0	O - TERT CSP3	-4.830	-4.330
	13	1	0	O-CH2-O	-6.850	-5.040
	14	1	0	O-CHR-O	-10.266	-6.760
	15	1	0	O-CR2-O	-13.950	-9.470
	16	1	0	O-C-C-O	1.515	2.520
	17	1	0	AMINE METHYL	-0.217	-0.149
	18	1	0	N - SEC CSP3	-1.065	-1.166
	19	1	0	N - TERT CSP3	-2.001	-2.319
	20	1	0	SEC AMINE	1.189	1.315
	21	1	0	TERT AMINE	-1.929	-0.490
	22	1	0	N-C-C-N	0.609	-0.665
	23	1	0	METHYL FLUORIDE	0.000	0.000
	24	1	0	SEC-FLUORIDE	0.640	0.540
	25	1	0	TERT-FLUORIDE	0.000	0.000
	26	1	0	METHYL CHLORIDE	0.345	0.020
	27	1	0	SEC-CHLORIDE	-0.980	-0.730
	28	1	0	TERT-CHLORIDE	-2.485	-2.260
	29	1	0	METHYL BROMIDE	-0.599	-0.988
	30	1	0	SEC-BROMIDE	-1.639	-1.278
	31	1	0	TERT-BROMIDE	-2.759	-2.098
	32	1	0	METHYL IODIDE	-8.130	-8.430
	33	1	0	SEC-IODIDE	0.157	0.410
	34	1	0	TERT-IODIDE	-0.950	-0.320
	35	1	0	O-CR2-CL R=H,C	0.000	0.000
	36	1	0	SULFIDE METHYL	-0.611	-1.110
	37	1	0	S - SEC CSP3	-0.551	-0.460
	38	1	0	S - TERT CSP3	-1.197	-1.150
	39	1	0	SI-METHYL	0.000	0.000
	40	1	0	CYCLOPROPAN RINGS	33.348	0.000
	41	1	0	O-C-C-N	0.000	0.000
	42	1	0	C-N-C-N	0.000	0.000
	43	1	0	ME-RADIKAL	-1.620	-1.780
	44	1	0	SEC-RADIKAL	-0.484	0.208
	45	1	0	TERT-RADIKAL	-1.291	0.388

0

Atom-Nr.	Typ	Atom-Nr.	Typ
1	33	12	21
2	33	13	5
3	3	14	5
4	1	15	5
5	6		
6	7		
7	1		
8	5		
9	5		
10	5		
11	5		



Atom-Nr.	Typ
16	34
17	1
18	34
19	2
20	29
21	
22	vom Substituenten abhängig
23	5
24	5
25	5
26	5

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Richard Kindermann

Geburtstag,

Geburtsort: 01.10.1955 in Bochum

Familienstand:

verheiratet

Schulbildung: 1962 - 1966 Volksschule

1966 - 1976 Gymnasium in Bochum - Abitur

Wehrdienst: 1976 - 1977

Berufsausbildung: 1977 - 1984 Chemiestudium an der
Ruhr-Universität Bochum
Hauptfach: Technische Chemie

12.06.1984 Diplomhauptprüfung

15.09.1984

- 31.12.1984 wissenschaftliche Hilfskraft am
Lehrstuhl für Technische Chemie

Doktorarbeit: Januar 1985

- August 1988 am Lehrstuhl für Organische Chemie I

01.01.1985

- 31.12.1986 wissenschaftliche Hilfskraft am
Lehrstuhl für Organische Chemie I

01.01.1987

- 31.12.1988 wissenschaftlicher Assistent am
Lehrstuhl für Organische Chemie I

